

**Darstellung und  
kryoskopisches Verhalten von  
Halogensubstitutionsprodukten des  
Ter-, Quater- und Quinquiphenyls**

**Gerhard Wendlberger**





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555205\\_0068](https://archive.org/details/IA41555205_0068)



DARSTELLUNG UND KRYOSKOPISCHES VERHALTEN

von

HALOGENSUBSTITUTIONSPRODUKTEN DES TER-,  
QUATER- UND QUINQUIPHENYLS

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Gerhard Wendlberger

aus

Stadln/CSR

April 1958



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages  
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 

16. JULI 1958

Meinen lieben Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1955 bis  
Januar 1958 unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages

im Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages, danke  
ich recht herzlich für sein freundliches Entgegenkommen und die mir jeder-  
zeit gewährte wertvolle Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. R. Huisgen für die Förderung  
meiner Ausbildung.



# INHALTSVERZEICHNIS

Seite

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| EINLEITUNG .....                                                                        | 1  |
| THEORETISCHER TEIL .....                                                                | 2  |
| I. Versuchsplanung .....                                                                | 2  |
| 1) Darstellung von Terphenylderivaten mit nichtsubstituier-<br>tem mittleren Kern ..... | 3  |
| 2) Darstellung von Terphenylderivaten mit drei<br>halogenierten Benzolringen .....      | 4  |
| 3) Darstellung von unsymmetrischen Halogenterphenyl-<br>derivaten .....                 | 5  |
| 4) Darstellung von Quaterphenylderivaten .....                                          | 5  |
| 5) Darstellung von Quinquiphenylderivaten .....                                         | 6  |
| II. Synthese von Halogenderivaten des Terphenyls .....                                  | 6  |
| 1) Darstellung von Ausgangsmaterialien .....                                            | 6  |
| a) 4-Amino-2,2',4'-trichlor-biphenyl .....                                              | 6  |
| b) N-Nitroso-N-acetyl-4-amino-2,2',4'-trichlor-<br>biphenyl .....                       | 7  |
| 2) Synthetische Versuche .....                                                          | 8  |
| a) 2,5,2'',5''-Tetrachlor- und Tetrabrom-p-terphenyl ..                                 | 8  |
| b) Versuch zur Darstellung von 2,5,2',2'',5''-Pentachlor-<br>p-terphenyl .....          | 8  |
| c) 4,2',X',4''-Tetrachlor-p-terphenyl .....                                             | 12 |
| d) 2,4,2'-Trichlor-p-terphenyl .....                                                    | 13 |
| e) 2,5-Dichlor-p-terphenyl .....                                                        | 13 |
| f) 4-Chlor-p-terphenyl, 3-Chlor-p-terphenyl und<br>2-Chlor-p-terphenyl .....            | 14 |
| III. Synthese von Halogenderivaten des Quaterphenyls .....                              | 15 |
| 1) Darstellung von Ausgangsmaterialien .....                                            | 15 |
| a) N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetylbenzidin .....                                           | 15 |
| b) 2,2'-Dichlor- und Dibrombenzidin .....                                               | 15 |
| c) N,N'-Diacetyl-2,2'-dichlor- und dibrombenzidin ...                                   | 16 |
| d) N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlor-<br>und dibrombenzidin .....               | 16 |
| 2) Synthetische Versuche .....                                                          | 16 |
| a) Versuch zur Herstellung eines Hexabrom-p-quater-<br>phenyls .....                    | 16 |

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| b) Die Synthese von Hexahalogenderivaten des Quaterphenyls . . .                                                     | 17 |
| c) 5',2''-Dichlor-p-quaterphenyl . . . . .                                                                           | 18 |
| d) 2,5,2''',5'''-Tetrachlor-p-quaterphenyl . . . . .                                                                 | 19 |
| IV. Synthese von Halogenderivaten des Quinquiphenyls . . . . .                                                       | 19 |
| 1) Darstellung von Ausgangsmaterialien . . . . .                                                                     | 19 |
| a) 4,4''-Dinitro-p-terphenyl . . . . .                                                                               | 19 |
| b) N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-4,4''-diamino-p-terphenyl                                                            | 20 |
| c) Versuch zur Darstellung eines Chlor-4,4''-dinitro-p-terphenyls . . . . .                                          | 20 |
| 2) Synthese von 2,5,2''',5'''-Tetrachlor-p-quinquiphenyl . . . .                                                     | 21 |
| V. Kryoskopische Untersuchung von halogenierten Ter-, Quater- und Quinquiphenylderivaten . . . . .                   | 22 |
| EXPERIMENTELLER TEIL . . . . .                                                                                       | 26 |
| 1) Darstellung einer salzsauren Lösung von 2,2'-Dichlor-4-amino-biphenyl-4'-diazoniumchlorid . . . . .               | 26 |
| 2) Darstellung von 2,2',4'-Trichlor-biphenyl-4-amino-hydrochlorid . . . . .                                          | 26 |
| 3) Darstellung von 4-Acetylamino-2,2',4'-trichlorbiphenyl . . . .                                                    | 27 |
| 4) Darstellung von N-Nitroso-N-acetyl-4-amino-2,2',4'-trichlor-biphenyl . . . . .                                    | 27 |
| 5) N-Acetyl-aminobiphenyl . . . . .                                                                                  | 28 |
| 6) Darstellung von 2,5,2'',5'''-Tetrachlor-p-terphenyl . . . . .                                                     | 28 |
| 7) Darstellung von 2,5,2'',5'''-Tetrabrom-p-terphenyl . . . . .                                                      | 29 |
| 8) Versuch zur Darstellung von 2,5,2',2'',5'''-Pentachlor-p-terphenyl . . . . .                                      | 29 |
| 9) Versuch zur Darstellung von 2'-Chlor-p-terphenyl . . . . .                                                        | 30 |
| 10) Versuch zur Einführung von Halogen in den mittelständigen Kern von 2,5,2'',5'''-Tetrachlor-p-terphenyl . . . . . | 30 |
| 11) Darstellung von 4,2',X',4'''-Tetrachlor-p-terphenyl . . . . .                                                    | 31 |
| 12) Oxydation von 4,2',X',4'''-Tetrachlor-p-terphenyl . . . . .                                                      | 31 |
| 13) Darstellung von 2,4,2'-Trichlor-p-terphenyl . . . . .                                                            | 32 |
| 14) 2,5-Dichlor-p-terphenyl . . . . .                                                                                | 32 |
| 15) 4-Chlor-p-terphenyl, 3-Chlor-p-terphenyl und 2-Chlor-p-terphenyl . . . . .                                       | 33 |
| 16) N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-benzidin . . . . .                                                                  | 33 |
| 17) Darstellung von 2,2'-Dichlorbenzidin . . . . .                                                                   | 34 |

|     |                                                                                                                      |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 18) | Darstellung von N, N'-Diacetyl-2, 2'-dichlorbenzidin . . . . .                                                       | 34 |
| 19) | Darstellung von N, N'-Dinitroso-N, N'-diacetyl-2, 2'-dichlorbenzidin . . . . .                                       | 35 |
| 20) | Darstellung von 2, 2'-Dibrombenzidin . . . . .                                                                       | 35 |
| 21) | Darstellung von N, N'-Diacetyl-2, 2'-dibrombenzidin . . . . .                                                        | 36 |
| 22) | Darstellung von N, N'-Dinitroso-N, N'-diacetyl-2, 2'-dibrombenzidin . . . . .                                        | 36 |
| 23) | Umsetzung von o, o, o', o'-Tetrabrom-biphenyl-p, p'-(bis)-diazoniumsulfat mit Brombenzol nach der Gomberg-Reaktion . | 36 |
| 24) | Darstellung von 2, 5, 5', 2'', 2''', 5'''-Hexachlor-p-quaterphenyl                                                   | 37 |
| 25) | Darstellung von 2, 5, 2''', 5'''-Tetrachlor-5', 2''-dibrom-p-quaterphenyl . . . . .                                  | 37 |
| 26) | Darstellung von 2, 5, 5', 2'', 2''', 5'''-Hexabrom-p-quaterphenyl . . . . .                                          | 38 |
| 27) | Darstellung von 5', 2''-Dichlor-p-quaterphenyl . . . . .                                                             | 39 |
| 28) | Darstellung von 2, 5, 2''', 5'''-Tetrachlor-p-quaterphenyl . . . .                                                   | 39 |
| 29) | Darstellung von 4, 4''-Dinitro-p-terphenyl . . . . .                                                                 | 39 |
| 30) | Darstellung von 4, 4''-Diamino-p-terphenyldihydrochlorid . . .                                                       | 40 |
| 31) | Darstellung von N, N'-Diacetyl-4, 4''-diamino-p-terphenyl . .                                                        | 40 |
| 32) | Darstellung von N, N'-Dinitroso-N, N'-diacetyl-4, 4''-diamino-p-terphenyl . . . . .                                  | 40 |
| 33) | Versuch zur Darstellung von Chlor-4, 4''-dinitro-p-terphenyl .                                                       | 41 |
| 34) | Darstellung von 2, 5, 2''', 5'''-Tetrachlor-p-quinquiphenyl . .                                                      | 41 |

Tabellen der nach der Gefrierpunktmethode ermittelten Messwerte . . . 43-50

Literaturzitate . . . . . 51



## EINLEITUNG

Bekanntlich verliert nach Untersuchungen von F. KLAGES (Lit. 1) und Mitarbeitern das RAOULT'sche Gesetz bei Verbindungen mit perlschnurartig aufgebauten Molekülen seine Gültigkeit. Solche Verbindungen, in denen mindestens drei relativ schwere Ringglieder in gerader Anordnung über jeweils ein oder mehrere Brückenatome miteinander verbunden sind, verhalten sich osmotisch so, als ob ihre Ringbausteine selbständige Moleküle wären. Auf Grund der bisherigen empirischen Versuchsergebnisse muss das mittlere Bausteingewicht mindestens 1,4mal schwerer sein als das Molekulargewicht des für die Lösung der Substanz verwendeten Lösungsmittels. Infolgedessen wurde bisher nur in Dioxan, Benzol und Eisessig, also bei Lösungsmitteln mit verhältnismässig kleinen Molekulargewichten, nicht aber in Bromoform und Campher eine abnormale Gefrierpunktniedrigung ermittelt. Auch scheint der osmotische Anomalieeffekt in keiner Weise vom chemischen Charakter der betreffenden Verbindung abhängig zu sein. Bisher konnten sowohl bei Oligosacchariden mit glykosidischer Verknüpfung als auch bei Depsiden mit esterartiger Verknüpfung und den Halogensubstitutionsprodukten der höheren Homologen des Diphenylmethans mit reinen Kohlenwasserstoffbrücken, derartige Effekte beobachtet werden.

Für die Auffindung weiterer Gesetzmässigkeiten und schliesslich auch der Ursachen des abnormalen osmotischen Verhaltens ist es erforderlich, ein wesentlich breiteres Versuchsmaterial zu schaffen. Vor allen Dingen wäre es wünschenswert zu prüfen, inwieweit der Effekt von der Länge der die einzelnen Ringbausteine verknüpfenden Atombrücken, sowie der Anzahl und der Stellung der in den Kernen vorhandenen Substituenten abhängt.

Im Rahmen der Erforschung dieses Gebietes ist es die Aufgabe der vorliegenden Doktorarbeit, die ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Friedrich KLAGES durchgeführt habe, eine Reihe von perlschnurartig aufgebauten Verbindungen zu synthetisieren, in denen die Ringbausteine ohne Atombrücken, etwa in der Art des Ter-, Quater- und Quinquiphenyls unmittelbar aneinandergekettet sind.

## THEORETISCHER TEIL

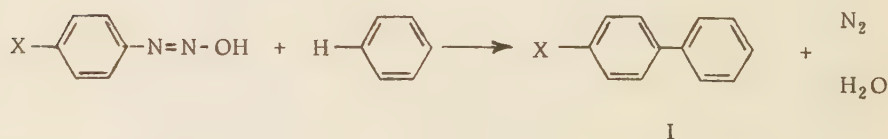
### I. Versuchsplanung

Für aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Benzolkerne jeweils in p-Stellung verknüpft sind, gibt es zwar eine Vielzahl von Bildungsweisen, aber nur wenige geeignete Darstellungsmethoden. Da nach Untersuchungen von F. KLAGES (Lit. 2) bei osmotischen Messungen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln das Gewicht der freien Benzolkerne allein nicht ausreicht, um Anomalieeffekte hervorzurufen, sollte die Herstellung halogensubstituierter Ter-, Quater- und Quinquiphenylderivate in Angriff genommen werden. Um zu genau definierbaren Verbindungen mit bekannter Stellung der Halogene in den Kernen zu gelangen, wurden zwei Verfahren in Erwägung gezogen. Das eine würde über die freien Kohlenwasserstoffe durch nachfolgende Halogenierung, das andere durch Zusammenkuppeln bereits halogenierter Benzolkerne zu den gewünschten Derivaten führen.

Das erste Verfahren bietet den Vorteil der einfacheren Synthese des Ter-, Quater- und Quinquiphenylsystems. Demgegenüber steht jedoch der schwerwiegende Nachteil, dass die Zahl und Stellung der eintretenden Halogenatome bei der Gefahr der Bildung von Isomerengemischen von vornherein nicht exakt bestimmt werden kann.

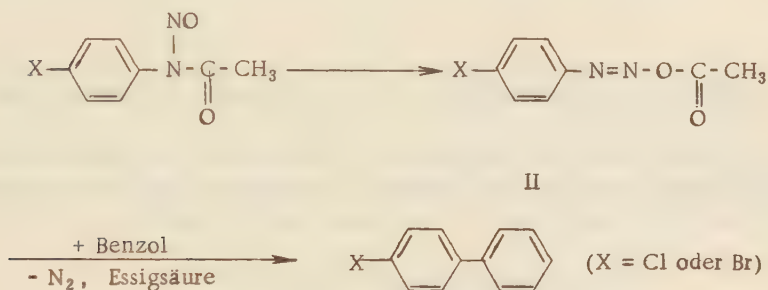
Es schien daher für die angestrebten aromatischen Kohlenwasserstoffe das zweite Verfahren geeigneter zu sein. Durch geschickte Wahl von halogenierten Benzolen hat man es in der Hand, beim Kuppeln der Kerne die Bildung von Isomerengemischen zu vermeiden.

Gomberg hat ein recht übersichtliches und elegantes Verfahren für die Herstellung substituierter Biphenyle entwickelt. Bekanntlich erleiden sowohl Benzoldiazoxyde als auch Benzoldiazoacetate in aromatischen Lösungsmitteln einen nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Zerfall, bei dem im Sinne der folgenden summarischen Gleichung das entstehende Phenylradikal sich mit einem Lösungsmittelmolekül zu einem Biphenylderivat vereinigt:



(X = Cl oder Br)

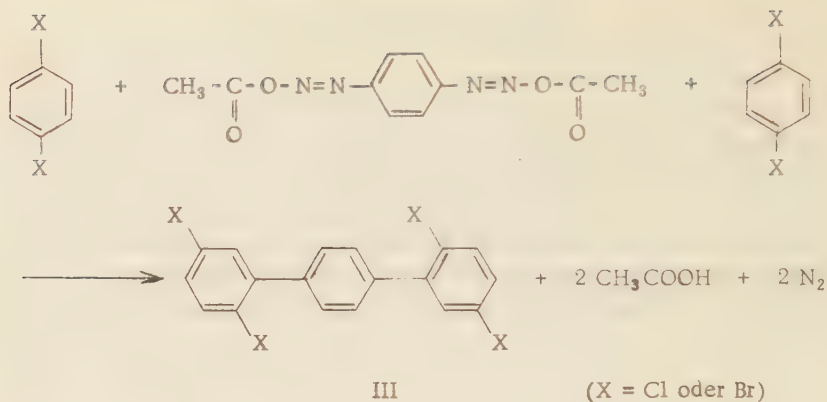
In Anlehnung an diese Reaktion ist es H. FRANCE u. D. H. HEY (Lit. 3) gelungen, p-Terphenyle und dessen Derivate in weit grösserer Ausbeute als nach den bis dahin in der Literatur beschriebenen Methoden zu gewinnen. Diese erfreuliche Tatsache sollte auch auf die Herstellung halogensubstituierter Ter-, Quater- und Quinquiphenylderivate übertragen werden können. Hierfür sind zwei, im Prinzip gleichartige Reaktionsmöglichkeiten vorgezeichnet. Die eine führt über die Diazoniumsalze und die Diazohydroxyde im Sinne der oben angegebenen Formulierung, die andere über die Acetyl- und Nitroso-acetyl-amino-Verbindungen zu den gewünschten Derivaten. Letztere isomerisieren sich zu den Diazoacetaten, die anschliessend spontan nach der folgenden Reaktionsgleichung zerfallen:



Da die Nitroso-acetylverbindungen im allgemeinen sehr leicht zugänglich und ziemlich gut beständig sind, wurde in dieser Arbeit, abgesehen von einer Ausnahme, der zweite Weg beschritten, und die Lösung der in den folgenden Abschnitten behandelten Aufgaben in Angriff genommen:

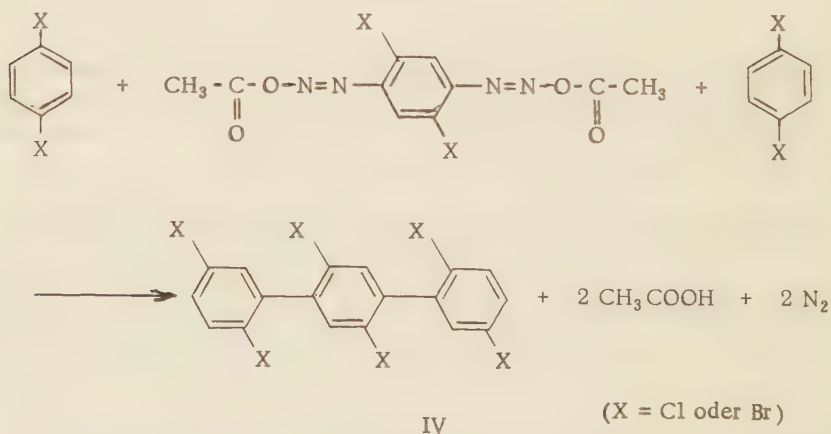
### 1) Darstellung von Terphenylderivaten mit nichtsubstituiertem mittleren Kern

In der Literatur ist bereits die Dinitroso-diacetylverbindung des p-Phenylendiamins beschrieben. Deshalb sollte diese Verbindung, die eine Verlängerung des Moleküls nach zwei Seiten hin gestattet, zum mittleren Baustein in der Herstellung der p-verketteten Terphenylderivate mit nichtsubstituiertem mittleren Ring werden. Um das Auftreten von Isomerengemischen bei der Umsetzung des p-Phenyl-(bis)-diazacetats mit der Kupplungskomponente zu vermeiden, wurden als Reaktionspartner p-Dichlor- und p-Dibrombenzol gewählt, die infolge der Gleichwertigkeit der vier C-H-Gruppen nur ein einziges Substitutionsprodukt liefern. Die folgende Reaktionsgleichung bringt die geplante Synthese von Terphenylderivaten, in denen die äusseren Kerne Halogenatome tragen, zum Ausdruck:



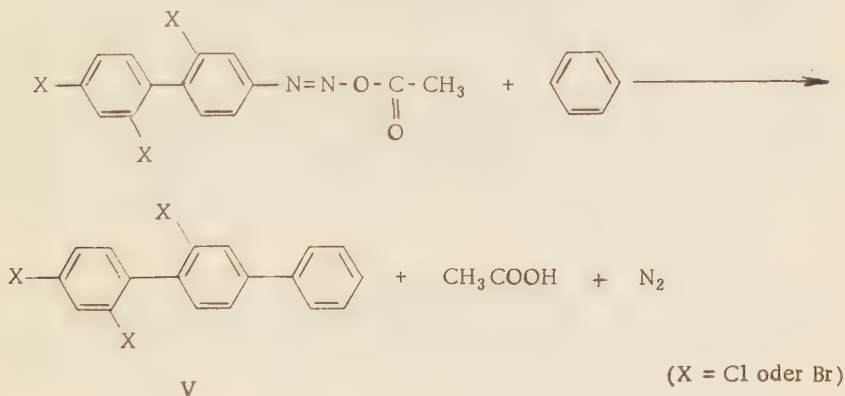
## 2) Darstellung von Terphenylderivaten mit drei halogenierten Benzolringen

Um zu Terphenylderivaten zu gelangen, in denen auch der mittlere Benzolring mit Halogen ausgestattet ist, kam eine Umsetzung von halogensubstituierten p-Phylen-(bis)-diazoacetaten mit p-Dichlor- bzw. p-Dibrombenzol in Betracht:



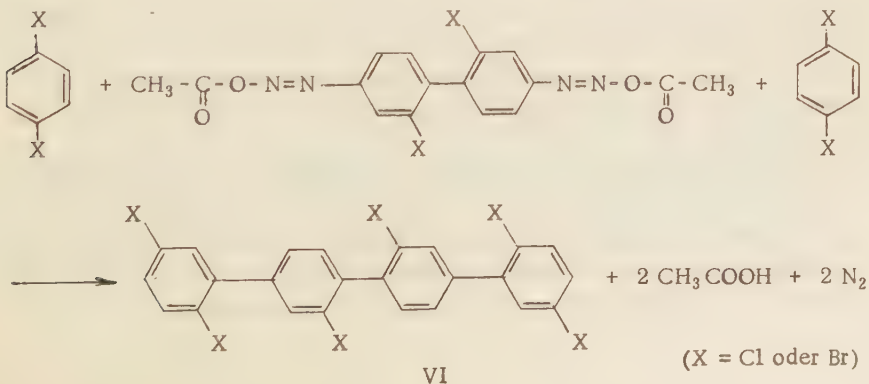
### 3) Darstellung von unsymmetrischen Halogenterphenylderivaten

Ein anderes Verfahren sollte einerseits über halogenierte Aminobiphenyle und deren Nitroso-acetylverbindungen durch Umsetzen mit Globol zu den in 2) angestrebten, anderseits beim Kuppeln mit Benzol zu den nachstehenden Halogenterphenylen führen:



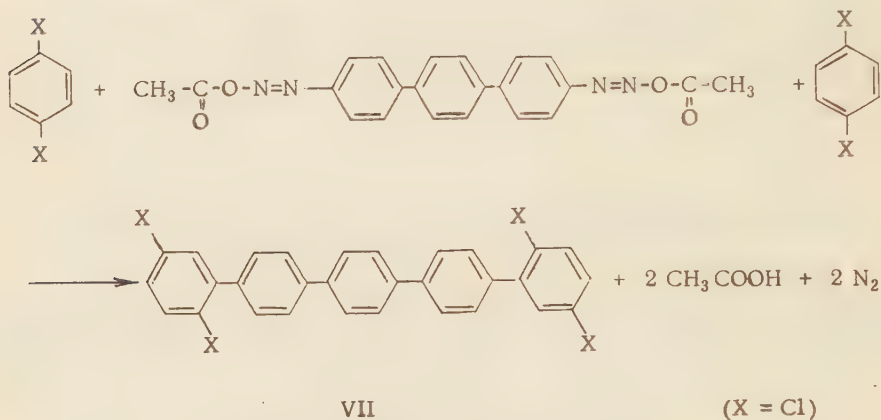
### 4) Darstellung von Quaterphenylderivaten

Da im Benzidin bereits zwei Benzolkerne aneinander gebunden sind, war es als Bauelement für das Quaterphenylsystem vorgesehen. Die hier in Aussicht genommene Methode zur Aneinanderkettung von vier Benzolringen besteht darin, dass das N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-benzidin ebenfalls mit p-Dichlor- bzw. p-Dibrombenzol zur Umsetzung gebracht wird. Falls es nun gelingen sollte, auch halogensubstituierte Benzidine über ihre Diacetyl- in die N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetylverbindungen überzuführen, dürften für die weiteren Reaktionsschritte, wie sie die folgenden Reaktionsbilder veranschaulichen, keine Schwierigkeiten mehr bestehen:



## 5) Darstellung von Quinquiphenylderivaten <sup>x)</sup>

Schliesslich wäre es wünschenswert, wenn es in analoger Weise wie bei 4) gelingen würde, substituierte p-Quinquiphenyle darzustellen. Hierfür sollte die bis jetzt noch unbekannte N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetylverbindung des 4,4''-Diamino-p-terphenyls und dessen Halogensubstitutionsprodukte mit p-Dichlorbenzol bzw. Benzol umgesetzt werden:



## II. Synthese von Halogenderivaten des Terphenyls

### 1) Darstellung von Ausgangsmaterialien

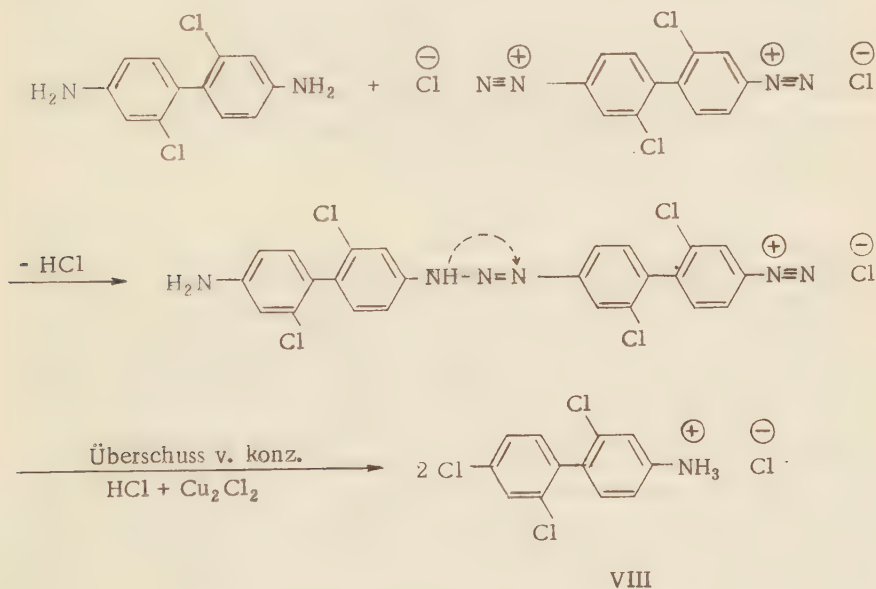
#### a) 4-Amino-2,2',4'-trichlor-biphenyl

Um eine geeignete, chlorierte Aminobiphenylbase für die Herstellung der gewünschten Terphenyle zu erhalten, sollte aus dem weiter unten beschriebenen 2,2'-Dichlorbenzidin eine Aminogruppe eliminiert und durch Chlor ersetzt werden. Lässt man auf das 2,2'-Dichlorbenzidin-dihydrochlorid die einer Salzgruppe äquivalente Menge salpetrige Säure einwirken, so erhält man lediglich das Bis-diazoniumchlorid, während die übrige Menge des eingesetzten Salzes wieder zurückgewonnen wird. In Anlehnung an eine Vorschrift von E. TÄUBER (Lit. 4)

<sup>x)</sup> In der Versuchsplanung soll nur anhand eines Beispiels das jeweilige Aufbau-  
prinzip vor Augen geführt werden. Im Laufe der Arbeit wurde jedoch versucht,  
sowohl durch Variation der Stellung der Halogenatome in den Nitroso-acetyl-  
aminoverbindungen als auch durch Anwendung von Benzol als Kupplungskom-  
ponente, eine Anzahl von verschiedenen Derivaten darzustellen.

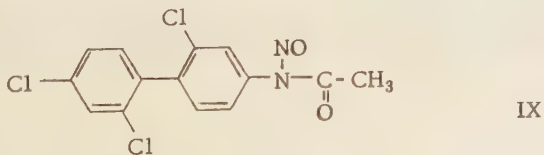
(der den analogen Versuch mit unsubstituiertem Benzidin durchgeführt hat) wurde in einer Austauschreaktion das 2,2'-Dichlorbenzidin-dihydrochlorid mit seinem Bis-diazoniumchlorid zum salzsauren Salz des Mono-diazoniumchlorids umgesetzt.

Die dabei stattfindende Reaktion erklärt sich vermutlich aus der Tatsache, dass in neutraler oder schwach saurer Lösung Diazoniumsalze mit Aminen zu Diazoaminobenzolen kuppeln. Genauer Untersuchungen über die Konstitution solcher Triazenderivate haben gezeigt, dass das vorhandene Wasserstoffatom sehr beweglich ist und sich von einem Stickstoffatom zum anderen verlagern kann. Verbindungen dieser Art werden aber durch starkes Ansäuern alsbald wieder in Diazoniumsalz und Amin gespalten, so dass sich mit der darauffolgenden Sandmeyer-Reaktion, bei der die Diazoniumsalzgruppe gegen Chlor ausgetauscht wird, das folgende Reaktionsbild ergibt:



b) N-Nitroso-N-acetyl-4-amino-2,2',4'-trichlor-biphenyl.

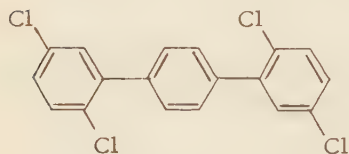
Für die Synthese des auf Seite 32 beschriebenen Trichlor-p-terphenyls wurde das oben erhaltene Amino-trichlor-biphenyl nach der Acetylierung in die Nitroso-Verbindung der folgenden Konstitution übergeführt:



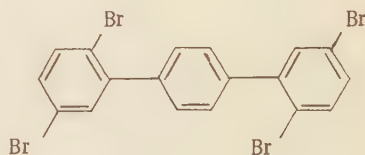
## 2) Synthetische Versuche

### a) 2,5,2'',5''-Tetrachlor- und Tetrabrom-p-terphenyl.

In den bisher in der Literatur beschriebenen, auf der Gomberg-Reaktion beruhenden Terphenylsynthesen wurde das N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-1,4-phenyldiamin nur mit bei Raumtemperatur flüssigen Reaktionspartnern umgesetzt. Angesichts der grossen Reaktionsfreudigkeit dieser Verbindung erhob sich die Frage, ob die Umsetzung mit geschmolzenem p-Dichlorbenzol bei 56° nicht einen zu sturmischen Verlauf nehmen würde. Bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Lösungs- und Verdünnungsmittel war andererseits zu erwarten, dass eine Anzahl unerwünschter Nebenreaktionen der Hauptreaktion den Rang abläuft. Diesen unerfreulichen Umständen konnte dadurch begegnet werden, dass die Dinitroso-diacetylverbindung unter kräftigem Rühren im Laufe von mehreren Stunden in einen grossen Überschuss von geschmolzenem p-Dichlorbenzol als geeignetes, die Reaktionswärme aufnehmendes Medium gebracht wurde. Selbst mit dem bei 89° schmelzenden p-Dibrombenzol konnte auf diese Weise ohne wesentliche weitere Temperaturerhöhung eine Umsetzung ermöglicht werden. Die folgenden Formeln geben die dargestellten Verbindungen, das 2,5,2'',5''-Tetrachlor- und Tetrabrom-p-terphenyl bildlich wieder:



X



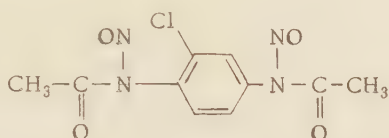
XI

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bereitete anfangs gewisse Schwierigkeiten bis sich zu unserer Überraschung herausstellte, dass die beiden Terphenyl-derivate trotz ihres nicht unbeträchtlichen Molekulargewichtes von 368 bzw. 546 relativ flüchtig sind und bei Temperaturen von 200° im Vakuum destilliert bzw. sublimiert werden können.

### b) Versuch zur Darstellung von 2,5,2'',5''-Pentachlor-p-terphenyl.

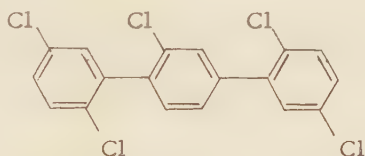
Die beiden vorausgegangenen Synthesen waren so ermutigend, dass nach dem gleichen Schema die Darstellung von Terphenylderivaten, in denen auch der mittelständige Kern chloriert ist, in Angriff genommen wurde. Zunächst sollte die Dinitroso-diacetylverbindung des 2,5-Dichlor-p-phenyldiamins mit Globol zu der auf Seite 4 formulierten Verbindung (IV) gekuppelt werden.

Da aber das 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin nur in schlechter Ausbeute zugänglich war, wurde vorerst das leichter gewinnbare Monochlor-p-phenylen-diamin nach der Acetylierung durch nitrose Gase in das Monochlor-N,N'-dinitroso-N,N'-diacetyl-p-phenylendiamin übergeführt:



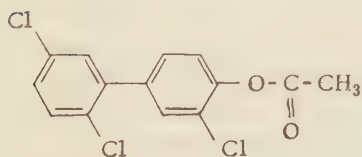
XII

Nach erfolgter Umlagerung zum Bis-diazoester sollte mit Globol 2,5,2',2'',5'',5'''-Pentachlor-p-terphenyl (XIII) entstehen:



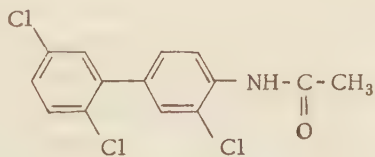
XIII

Jedoch ergab die Chloranalyse des erhaltenen Reaktionsproduktes eine völlig andere Zusammensetzung. (Statt 44.04% Chlor wurden 33.5% gefunden.) Der zu geringe Chlorgehalt liess vermuten, dass bei der Reaktion nur eine einseitige Kupplung (vielleicht zu einem Biphenylderivat) stattgefunden hat. Sollte sich das in o-Stellung zur Diazogruppe vorhandene Chloratom irgendwie reaktionshemmend ausgewirkt haben, so könnte evtl. eine der drei folgenden Verbindungen entstanden sein:



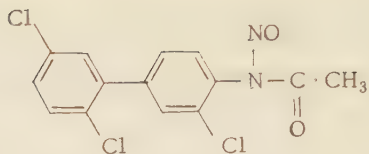
XIV

(Ber. Cl = 33.7 %)



XV

(Ber. Cl = 33.8 %)



XVI (Ber. Cl = 31.6%)

Zwischen ihnen konnte auf Grund der folgenden drei Argumente zugunsten der Formel (XV) entschieden werden:

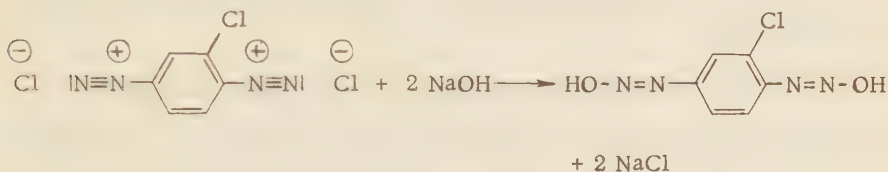
- a') Gegen Formel (XVI) spricht einerseits der annähernd um 2% höher gefundene Chlorgehalt, andererseits die den bisherigen Erfahrungen entgegenstehende Tatsache, dass dann die Nitrosoacetylgruppierung bei der relativ hohen Reaktionstemperatur von 56° intakt bleiben müsste.
- b') Die isolierte Substanz ist stickstoffhaltig. Da aber die Verbindung (XIV), die unter Eliminierung eines N<sub>2</sub>-Moleküls aus dem Diazoacetat entstanden sein könnte, keinen Stickstoff mehr besitzt, scheidet auch dieses Produkt aus.
- c') Durch Verseifen mit konzentrierter Salzsäure wurde ein kristallisiertes Produkt abgeschieden, dessen Chlorgehalt (40.6%) deutlich für das Vorliegen des Hydrochlorids des 4-Acetyl-amino-3,2',5'-Trichlor-biphenyls (theoretisch 40.4%) sprach. Die bei der alkalischen Verseifung in Form ihres Natriumsalzes gebundene Essigsäure konnte durch Ansäuern mit Schwefelsäure am Geruch nachgewiesen werden.

Die Bildung der Verbindung (XV) kann man sich vielleicht auf die folgende Weise erklären:

Nach theoretischen Vorstellungen von R. HUISGEN (Lit. 5) erfolgt die Umwandlung der Nitroso-acetylverbindungen in die Diazoester in einer monomolekularen Reaktion über einen gespannten Vierring, dessen Übergangszustand durch den anwesenden Benzolkern resonanzstabilisiert wird. Wahrscheinlich hindert nun in unserer Verbindung (XII) das raumerfüllende Chloratom in der o-Stellung zur Nitroso-acetyl-aminogruppe den Benzolkern, sich koplanar in die Ebene des Vier-rings einzustellen. Dadurch geht ein Teil der Mesomerieenergie verloren, und das Energieniveau des Übergangszustandes liegt erheblich höher. Bei der hohen Reaktionstemperatur spaltet infolgedessen die o-Chlor-dinitroso-diacetylverbin-dung statt des zu erwartenden Stickstoffs die NO-Gruppe ab und bildet die Acetyl-aminogruppierung zurück. (Eine Abspaltung der Nitrosogruppe aus der Nitroso-acetylverbindung unter Bildung des Acetylamins wurde später nochmals beobach-tet. vgl. Pr. Teil Seite 32 ).

Diese Vorstellungen stimmen auch mit den von J. W. HAIWORTH und D. H. HEY (Lit. 6) unternommenen Experimenten überein, die das o-Chlor-acetanilid mit nitrosen Gasen in die entsprechende Nitroso-acetylverbindung überführten, jedoch beim Umsetzen mit Benzol das Ausgangsprodukt unter Entwicklung von Stickoxyden wieder zurückerhielten. Sie waren deshalb der Meinung, dass das o-Chloracetanilid und 2,6-Dichlor-4-nitroacetanilid sowie noch einige andere Verbindungen mit o-ständigen Substituenten, abnormale Nitrosoacetyl-aminoverbindungen bilden.

Auf Grund dieser Tatsachen wurde auf einem anderen Wege, über das o-Chlor-p-phenylen-(bis)-diazoniumchlorid, in dem die Diazogruppe bereits vorgegeben ist, versucht, durch Umsetzen mit Natronlauge (od. Natriumacetat) zum o-Chlor-p-phenylen-(bis)-diazohydroxyd (-diazooacetat) zu gelangen:



XVII

XVIII

Dieses Vorhaben enttäuschte insofern, als sich einerseits das in der Literatur noch nicht beschriebene Bis-diazoniumchlorid nach der allgemeinen Diazotierungsmethode gar nicht herstellen liess (vgl. Pr. Teil S. 30), anderseits hätte die Bis-diazoniumchloridlösung, um das Bis-diazohydroxyd (-diazooacetat) gleichsam im „status nascendi“ zu erhalten, bei 56° in eine Mischung von geschmolzenem p-Dichlorbenzol und Natronlauge gebracht werden müssen. Bei dieser relativ hohen Reaktionstemperatur dürfte aber infolge von Konkurrenzreaktionen eine Umsetzung in der gewünschten Richtung wenig Aussicht auf einen Erfolg bieten.

Daraufhin wurde geplant, das auf Seite 6 beschriebene 2,2',4'-Trichlor-N-nitroso-acetyl-4-aminobiphenyl, in dem das nächste Chlor in m-Stellung zur Nitroso-acetyl-aminogruppe steht und keinen hindernden Einfluss auf die Umlagerung zur Diazoverbindung mehr ausüben sollte, für die Herstellung eines auch im mittelständigen Kern halogenierten Terphenyls zu verwenden. Ein Vorversuch zeigte, dass die Nitrosoverbindung beim Zusammenbringen mit geschmolzenem p-Dichlorbenzol (56°) infolge ihrer grossen Zerfallstendenz unter Ausscheidung von schwarzen Verharzungsprodukten reagiert, so dass auch in diesem Fall von einer Umsetzung abgesehen wurde.

Nachdem schliesslich auch durch Einleiten von Chlor bzw. Brom in eine siedende Eisessiglösung des auf Seite 8 beschriebenen 2,5,2'',5''-Tetrachlor-p-terphenyls, bei Gegenwart von Eisen bzw. Jod als Katalysator, weder in einen äusseren noch in den mittelständigen Kern ein Halogen eingeführt wurde, mussten wir uns nach einer anderen Darstellung umsehen, um die gestellte Aufgabe zu lösen.

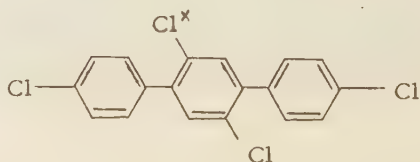
c) 4,2',X',4''-Tetrachlor-p-terphenyl.

Entsprechend den letzten Ausführungen wurde nun eine direkte Chlorierung von p-Terphenyl in siedendem Eisessig mit Jod als Katalysator durchgeführt. Aus dem entstandenen Isomerengemisch konnte ein in Eisessig schwer lösliches und in weissen Nadeln kristallisierendes Produkt vom Fp. 243-244° isoliert werden.

Die Konstitution dieser Verbindung konnte auf Grund der folgenden Untersuchung ermittelt werden:

- a') Eine Halogenbestimmung ergab genau vier Chloratome im Molekül.
- b') Durch Oxydation dieser Verbindung mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessig wurde ein Produkt erhalten, das ebenfalls bei 243° schmilzt, jedoch in verdünnter Natronlauge löslich ist und bei Zusatz von Säure wieder ausgefällt wird.
- c') Als weiterer Beweis, dass die erhaltene Verbindung nicht mehr mit dem Ausgangsprodukt identisch ist, wurde ein Mischschmelzpunkt gemacht. Er lieferte eine Depression von 40°.
- d') Die Vermutung, dass sich bei der Oxydation p-Chlorbenzoesäure gebildet haben könnte, wurde durch die anschliessende Mischschmelzpunktprobe mit reiner p-Chlorbenzoesäure (Fp. 243°), bei der nicht die geringste Depression auftrat, endgültig bestätigt.
- e') Bei der Oxydation von 0.9 g Tetrachlor-p-terphenyl (= 2,44 mmol) wurden 0.6 g p-Chlorbenzoesäure (= 3.83 mmol) erhalten, d.h. aus einem Molekül Terphenyl sind fast zwei Moleküle Säure entstanden.

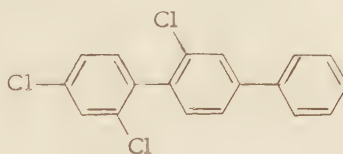
Demnach sind die Stellungen der Halogenatome in dieser Verbindung mit Ausnahme des mit einem Stern bezeichneten, das sich auch noch an einem der anderen zwei freien Plätze des mittleren Kernes befinden könnte, wie folgt festgelegt:



Da es im wesentlichen darauf ankam, ein auch im mittelständigen Kern mit Halogen beschwertes Terphenyl auf sein osmotisches Verhalten hin zu untersuchen, wurde die Aufklärung der Lage des vierten Chloratoms nicht mehr durchgeführt.

d) 2,4,2'-Trichlor-p-terphenyl.

Bei Zimmertemperatur konnte das sehr labile N-Nitroso-N-acetyl-4-amino-2,2',4'-trichlor-biphenyl mit Benzol umgesetzt werden. Da die Reaktion den Kolbeninhalt unter heftiger Gasentwicklung sehr stark erwärmt, wodurch sich der Zerfall der Diazoverbindung immer mehr beschleunigt, muss für eine ausreichende äussere Kühlung des Kolbens Sorge getragen werden. Auf diese Weise wurde ein zugleich am mittleren und einem der äusseren Kerne asymmetrisch mit Chlor besetztes Terphenyl gewonnen.

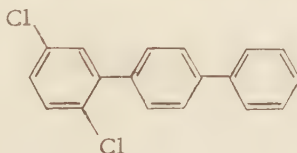


XX

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung zeigte, dass der grösste Teil der eingesetzten Nitrosoverbindung nicht mit Benzol zu Terphenyl gekuppelt, sondern sich in die ihr zugrundeliegende Acetyl-aminoverbindung zurückgebildet hatte.

e) 2,5-Dichlor-p-terphenyl.

Entgegen allen Erwartungen ergab die N-Nitroso-N-acetylverbindung des p-Aminobiphenyls (Lit. 7) bei der Umsetzung mit Globol zu dem nachstehend chlorierten Terphenyl die bisher besten Ausbeuten. (67% d.Th.)



XXI

Dieses Ergebnis kann wohl dahingehend gedeutet werden, dass bei der verwendeten, relativ beständigen Nitroso-acetyl-aminoverbindung die Wahrscheinlichkeit zu Nebenreaktionen, die ja bei der Gomberg-Reaktion kaum zu vermeiden sind, entsprechend ihres monofunktionellen Charakters nur halb so

gross ist, als bei den bifunktionellen Verbindungen <sup>x)</sup> gleicher Art (vgl. auch folgenden Abschnitt).

f) 4-Chlor-p-terphenyl, 3-Chlor-p-terphenyl und 2-Chlor-p-terphenyl.

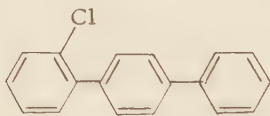
Lässt man N-Nitroso-N-acetyl-4-aminobiphenyl und Chlorbenzol aufeinander einwirken, so erhält man die bereits von I. M. HEILBRON (Lit. 8) beschriebenen, drei stellungsisomeren Monochlor-p-terphenyl-derivate nebeneinander in einer Gesamtausbeute von 60% der Theorie.



XXII



XXIII



XXIV

Nach der auf Seite 33 (Versuch 15) beschriebenen eigenen Darstellungsweise konnte die Gesamtausbeute gegenüber der in der Literatur angegebenen Vorschrift um 23% verbessert, und der dort angegebene Schmelzpunkt des 4-Chlor-p-terphenyls von 221° auf 226° erhöht werden. Hierbei wurde die Paraverbindung in 16proz., die Orthoverbindung in 62proz. und die Metaverbindung in 17proz. Ausbeute erhalten.

<sup>x)</sup> Bei der Umsetzung von p-Phenyl-(bis)-diazacetat mit Benzol entsteht in der Hauptsache Terphenyl neben wenig Biphenyl, die Umsetzung von p,p'-Biphenyl-(bis)-diazacetat mit Benzol liefert hauptsächlich Quaterphenyl neben geringen Mengen Terphenyl. Daraus ergibt sich, dass das Bisdiazacetat bei der Abspaltung der beiden Diazogruppen seinen ungesättigten Zustand sowohl durch Einfangen zweier Phenylradikale als auch durch Einfangen eines Phenylradikals und eines Wasserstoffatoms, unter Umständen sogar durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome absättigen kann.

### III. Synthese von Halogenderivaten des Quaterphenyls

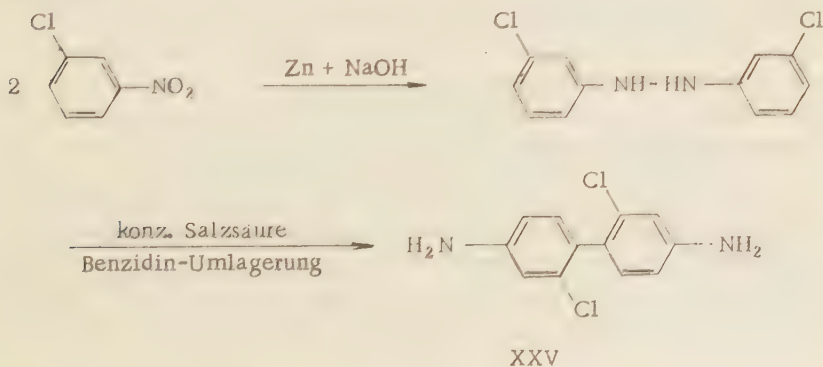
#### 1) Darstellung von Ausgangsmaterialien

##### a) N, N'-Dinitroso-N, N'-diacetylbenzidin.

Die Darstellung dieser Verbindung ist in der Literatur von H. FRANCE (Lit. 9) ohne Angabe von chemischen bzw. physikalischen Daten beschrieben worden. Durch Abänderung der von ihm angewandten Mengenverhältnisse und durch längeres Einleiten von Stickoxydgas in die Suspension des Diacetylbenzidins in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid konnte die Ausbeute der Dinitrosoverbindung auf das drei bis vierfache erhöht werden.

##### b) 2, 2'-Dichlor- und Dibrombenzidin.

Auf Grund der Erfahrungen in der Terphenylreihe sollten auch bei den Benzidinen die Halogenatome nicht mehr in Ortho- sondern in die Metastellung zur Aminogruppe eingeführt werden. Die Gewinnung eines chlorierten und bromierten Benzidins dieser Art aus den entsprechenden Hydrazoverbindungen ist bereits von A. LAUBENHEIMER (Lit. 10) und G. SCHULZ (Lit. 11) beschrieben worden. Die Herstellung der Hydrazoverbindungen vom m-Chlor- bzw. m-Bromnitrobenzol ausgehend, erfolgte bei diesen Autoren über drei langwierige Reaktionsstufen. Diesem umständlichen Verfahren wurde die Reduktion von m-Chlor-(Brom)-nitrobenzol mit Zink und Natronlauge (Lit. 12) zu 3, 3'-Dichlor-(Brom)-hydrazobenzol vorgezogen. Da sich die entstandenen Verbindungen für eine Isolierung als zu unbeständig erwiesen, (sowohl an der Luft als auch in der alkalischen Lösung erfolgte Oxydation zu 3, 3'-Dichlor-[Brom]-azobenzol) musste die heisse Reaktionslösung sofort in eine Vorlage von konzentrierter Salzsäure gesaugt werden, wo die Benzidin-Umlagerung unmittelbar anschliessend erfolgte:



Eine Semidin- oder eine Diphenylin-Umlagerung konnte in keinem der beiden Fälle beobachtet werden.

c) N,N'-Diacetyl-2,2'-dichlor- und dibrombenzidin.

Die Acetylierung des 2,2'-Dichlor- und 2,2'-Dibrombenzidins zu den entsprechenden N,N'-Diacetylverbindungen bereitete vorerst erhebliche Schwierigkeiten. J. C. CALN u. P. MAY (Lit. 13) hatten die Acetylierung von 2,2'-Dichlorbenzidin in wässrigem Alkohol mit Essigsäureanhydrid in der Kälte vorgenommen. Dabei erhielten sie 75% der Monoacetyl- und 25% der Diacetylverbindung. Nachdem auch Versuche mit Essigsäureanhydrid und Eisessig sowohl in der Wärme als auch in der Kälte zu keinem Erfolg geführt hatten (stets liessen sich gemischte Produkte oder die freie Base zurückgewinnen), wurde mit beidem Benzidinen die Acetylierung mit Acetylchlorid bei -15° in Pyridin durchgeführt. Sowohl das N,N'-Diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin als auch die entsprechende (noch nicht beschriebene) Bromverbindung konnten auf diese Weise rein dargestellt werden.

d) N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlor- und dibrombenzidin.

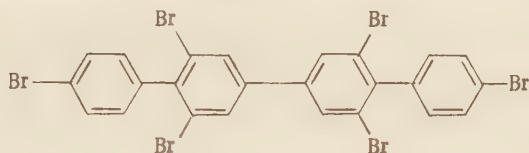
Da die beiden im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Diacetylverbindungen in den meisten Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich sind, wurde die Nitrosierung in Suspension in Eisessig und Essigsäureanhydrid als Reaktionsmedium durchgeführt. Durch Zusatz von Phosphorpentoxid wird die Umsetzung sehr stark beschleunigt. Das so erhaltene N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin und der entsprechende Dibromkörper sind im Gegensatz zu den bisher bekannten Verbindungen gleicher Art mit äusserster Vorsicht zu handhaben. Im trockenen Zustand kann Reiben oder örtliche Erwärmung, ja blosses Berühren mit einem rauen Gegenstand einen explosionsartigen Zerfall zur Folge haben. Sie lassen sich auch aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren, weil sie schon nach kurzer Zeit, besonders beim Erwärmen unter Stickstoffabspaltung und Braunfärbung mit dem Lösungsmittel reagieren.

## 2) Synthetische Versuche

a) Versuch zur Herstellung eines Hexabrom-p-quaterphenyls.

Der erste Versuch, der in dieser Richtung unternommen wurde, beschäftigte sich mit der Herstellung eines Hexabrom-p-quaterphenyls mit jeweils zwei Bromatomen in den mittleren Ringen, in der Hoffnung, die Verbindung (XXVI) zu erhalten. Da zu der Zeit als diese Bestrebungen im Gange waren, noch nicht an den hindernden Einfluss eines o-ständigen Substituenten gedacht wurde,

sollte die Synthese über die Dinitroso-diacetylverbindung des o,o,o',o'-Tetrabrom-benzidins durchgeführt werden. Jedoch scheiterten alle Bemühungen schon an der Darstellung des N,N'-Diacetyl-o,o,o',o'-tetrabrom-benzidins wegen der ausschliesslichen Bildung des in der Literatur beschriebenen Tetraacetyl-o,o,o',o'-tetrabrom-benzidins. Darauf wurde das Bis-diazoniumsulfat des Tetrabrom-benzidins mit Alkalihydroxyd und Brombenzol umgesetzt:



XXVI

Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich bei dieser Reaktion eine Anzahl stellungs- und raumisomerer Produkte gebildet haben.

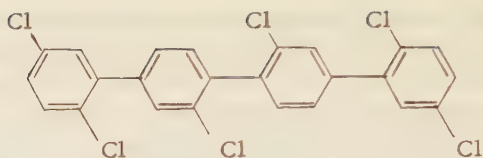
Da die nach dem Aufarbeiten der Reaktionsmischung hinterbliebene, rotbraune, amorphe Substanz in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war, konnte sie nicht rein hergestellt bzw. eine Trennung der Isomeren durchgeführt werden. Von einer weiteren Untersuchung wurde deshalb abgesehen.

#### b) Die Synthese von Hexahalogenderivaten des Quaterphenyls.

Um die Herstellung dieser Verbindungen zu ermöglichen, sollten Benzidin-derivate verwendet werden, die in o-Stellung zu den beiden Aminogruppen überhaupt kein Halogen mehr enthalten und dadurch das Auftreten der oben beschriebenen sterischen Hinderung äusserst unwahrscheinlich machen.

Deshalb wurden die auf Seite 16 beschriebenen halogenierten Dinitroso-diacetylbenzidine mit p-Dichlor- und p-Dibrombenzol zur Umsetzung gebracht. Infolge der überaus grossen Reaktionsfreudigkeit dieser Verbindungen musste die Zugabe zu dem in grossem Überschuss vorhandenen Reaktionspartner in kleinen Portionen und auf einen grossen Zeitabschnitt verteilt, erfolgen. Ohne nennenswerte Abänderung der Reaktionsbedingungen liessen sich unter Eliminierung von Stickstoff und Essigsäure in 25-35proz. Ausbeute die folgenden drei Quaterphenylderivate herstellen:

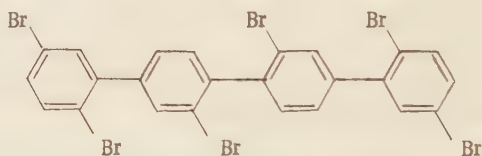
Aus N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlor-benzidin und p-Dichlorbenzol entstand:



XXVII

2,5,5',2'',2''',5'''-Hexachlor-p-quaterphenyl.

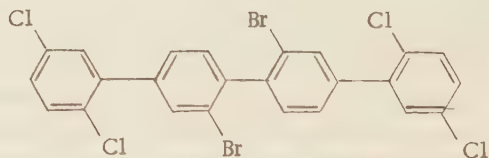
Aus N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dibrom-benzidin und p-Dibrom-benzol entstand:



XXVIII

2,5,5',2'',2''',5'''-Hexabrom-p-quaterphenyl.

Aus N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dibrombenzidin und p-Dichlorbenzol entstand:

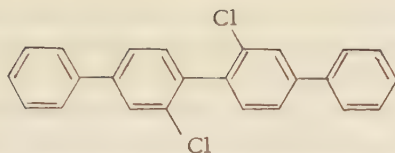


XXIX

2,5,2''',5'''-Tetrachlor-5',2''-dibrom-p-quaterphenyl.

c) 5',2''-Dichlor-p-quaterphenyl.

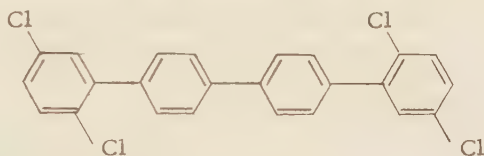
Mit Benzol liefert das N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin bei Raumtemperatur in beinahe 50proz. Ausbeute das folgende im Bild wiedergegebene Quaterphenylderivat:



XXX

d) 2,5,2''',5'''-Tetrachlor-p-quaterphenyl.

Setzt man N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetylbenzidin mit p-Dichlorbenzol um, so erhält man die gegenüber dem Tetrachlor-p-terphenyl um einen Benzolkern erweiterte, phenylenhomologe Quaterphenylverbindung:



XXXI

Ein Versuch, die Dinitrosoverbindung (Zersp. 86°) auch mit p-Dibrombenzol (Fp. 89°) zu kuppeln, scheiterte wegen des niedrigeren Zersetzungspunktes der ersten und ergab lediglich schwarze Verharzungsprodukte.

IV. Synthese von Halogenderivaten des Quinquiphenyls

1) Darstellung von Ausgangsmaterialien

a) 4,4''-Dinitro-p-terphenyl.

In quantitativer Ausbeute sollte diese Verbindung nach H. FRANCE und I. M. HEILBRON (Lit. 14) durch Nitrierung von p-Terphenyl in Essigsäureanhydrid mit rauchender Salpetersäure erhalten werden. Jedoch ergaben alle durchgeführten Versuche nach der Vorschrift dieser Autoren, selbst unter Variation der angewandten Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen, in der Hauptsache Trinitro- neben nur wenigen Teilen Mono- und Dinitro-p-terphenyl. Es war erfreulich als es gelang, das p,p''-Dinitro-p-terphenyl, wenn auch in geringer Ausbeute (47% d.Th.), durch Nitrieren von p-Terphenyl mit rauchender

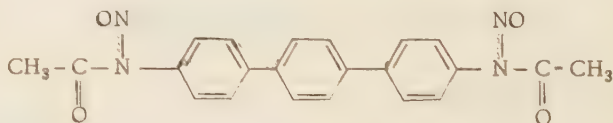
Salpetersäure ( $d = 1.53$ ) in heissem Eisessig herzustellen. Da die Dinitroverbindung im vorhandenen Reaktionsmedium schwer löslich ist, fällt sie sofort nach der Entstehung als gelber Niederschlag aus und kann deshalb von den übrigen in Lösung bleibenden Isomeren leicht abgetrennt werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig liess sich das Produkt reinigen. Hierbei stiegen die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte von  $273^\circ$  und  $278^\circ$  auf  $286-287^\circ$  an.

b) N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-4,4''-diamino-p-terphenyl.

Die Überführung des p,p''-Dinitro-p-terphenyls in das entsprechende Amin wurde in Eisessig mit Zinn-(II)-chlorid und konzentrierter Salzsäure vorgenommen. Entscheidend für das Gelingen der Reduktion ist, dass die heisse Reduktionslösung in die siedende Suspension der Dinitroverbindung in Eisessig gebracht wird, andernfalls ist die Reaktion nur sehr schwer in Gang zu bringen und führt ausserdem zu recht unbefriedigenden Ausbeuteergebnissen.

Die Acetylierung des so erhaltenen Rohproduktes wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat durchgeführt.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass das entstandene Diacetyldiamino-p-terphenyl in siedendem Eisessig nicht merkbar löslich ist, schien die Nitrosierung in diesem Medium zweifelhaft. Durch 20stündiges Einleiten von nitrosen Gasen in eine Suspension des Diacetyl-diaminoproduktes in Eisessig und Essigsäureanhydrid wurde jedoch eine gegenüber der Ausgangsverbindung veränderte Substanz gewonnen, deren chemisches Verhalten (Braunfärbung an der Luft, explosionsartiger Zerfall in der Flamme) ganz dem der früher schon beschriebenen Nitroso-acetylverbindungen entsprach. Die darauffolgende, weiter unten beschriebene Umsetzung mit Globol bewies, dass sich tatsächlich die nachstehende Dinitrosodiacetylverbindung gebildet hatte:



XXXII

c) Versuch zur Darstellung eines Chlor-4,4''-dinitro-p-terphenyls.

Mit dieser Verbindung sollten höher halogenierte p-Quinquephenyle aufgebaut werden. Halogenierungsversuche von 4,4''-Dinitro-p-terphenyl mit Chlor und Brom in Eisessig mit der Katalysatoren Eisen und Jod führten auch hier zu keinem Erfolg.

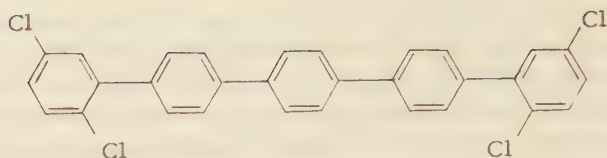
Dagegen gelang es, in Anwesenheit eines Gemisches dieser Katalysatoren (Eisenfeilspäne und Jod), durch Einleiten von Chlor in die siedende Eisessiglösung ein in weissen Nadeln kristallisierendes Produkt mit 22% Halogen zu erhalten. Da die qualitative Prüfung auf Jod negativ verlief, konnte die auftauchende Vermutung, dass evtl. Jod (infolge der leichteren Polarisierbarkeit gegenüber Chlor) in das Dinitro-terphenyl eingeführt wurde, mit Sicherheit ausgeschaltet werden. Ausserdem würde bereits ein einziges Jodatom 28 Gewichtsprozent des Gesamtgewichtes des Jod-dinitro-terphenyls ausmachen.

Das relativ grosse Schmelzintervall zwischen 287-292° sowie der gefundene Halogengehalt, der zwischen den für Dichlor- und Trichlor-dinitro-p-terphenyl zu erwartenden Werten liegt, (ein höher chloriertes Produkt dürfte sich bei den angegebenen Reaktionsbedingungen und infolge der im Molekül vorhandenen zwei Nitrogruppen kaum gebildet haben) zeigten, dass das Produkt nicht einheitlich war. Bestünde das Gemisch nur aus Dichlor- und Trichlor-dinitro-terphenyl, so müsste das erste zu 44% (Cl theoretisch = 18.5%), das letzte zu 56% (Cl theoretisch = 25.1%) in ihm enthalten sein.

Weil das Produkt über die schon schwer zugänglichen Zwischenverbindungen nur in geringer Ausbeute zu bekommen ist, musste auf eine Isolierung der Isomeren mit nachfolgender Konstitutionsaufklärung bzw. Weiterverarbeitung zum p-Quinquiphenylderivat verzichtet werden.

## 2) Synthese von 2,5,2''',5'''-Tetrachlor-p-quinquiphenyl.

Bei ca 50° wurde das oben unter 1) b beschriebene N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-4,4''-diamino-p-terphenyl mit geschmolzenem p-Dichlorbenzol umgesetzt. Dabei entstand, abgesehen von geringfügigen Verharzungsprodukten, eine rotbraune Lösung, deren Rückstand nach dem Entfernen des Lösungsmittels der Destillation im Hochvakuum unterworfen wurde. Das feste Destillat erwies sich als uneinheitlich und farbte sich an der Luft sehr schnell dunkel. Eine qualitative Untersuchung zeigte, dass das Produkt eine stickstoffhaltige Verbindung enthielt, ferner ergab eine quantitative Chlorbestimmung nur ein Sechstel der zu erwartenden Menge Halogen. Die Substanz wurde deshalb mit Salzsäure behandelt, um evtl. vorhandene basische Bestandteile in ihre Hydrochloride überzuführen. Nach dem Extrahieren mit Benzol und den anschliessenden Reinigungsoperationen (vgl. Pr. Teil Seite 41) konnten tatsächlich nur 17%, d.h. ein Sechstel des ursprünglich vorhandenen Rohproduktes als Tetrachlor-p-quinquiphenyl (Ausbeute 15.5% d.Th.) der folgenden Konstitution isoliert werden.



XXXIII

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass die allgemeine Regel, nach der die Para-Verbindungen gegenüber den Meta- und Ortho-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt aufweisen, auch von den in dieser Arbeit dargestellten, halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen befolgt wird. Hierbei liegen die Schmelzpunkte der ausschliesslich p-substituierten Verbindungen sogar noch höher als die der ihnen zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe. Treten die Substituenten in das Ter-, Quater- und Quinquiphenyl dagegen nicht in p-Stellung, sondern irgendwo seitenständig in das Stabmolekül ein, so beobachtet man stets (selbst wenn der Halogengehalt des Moleküls mehr als 50% beträgt) eine erhebliche Senkung des Schmelzpunktes und Erhöhung der Löslichkeit gegenüber den nichtsubstituierten Kohlenwasserstoffen.

Für die osmotischen Untersuchungen war die erhöhte Löslichkeit der asymmetrisch substituierten Verbindungen von besonderer Wichtigkeit. So sind z. B. das p-Quaterphenyl nur in siedendem Benzol und das p-Quinquiphenyl sogar nur in siedendem Chinolin noch löslich, während die Halogensubstitutionsprodukte derselben in den für die kryoskopischen Messungen vorgesehenen Lösungsmitteln Benzol und Dioxan selbst in der Kälte noch erheblich gelöst werden.

#### V. Kryoskopische Untersuchung von halogenierten Ter-, Quater- und Quinquiphenylderivaten

In der Diplomarbeit von H. PANNI (Lit. 16) wurde bereits eine Anzahl der in dieser Arbeit hergestellten Ter- und Quaterphenylderivate auf ihr osmotisches Verhalten hin untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass auch diese Perlschnurverbindungen, in denen die mit Halogen beschwerten Benzolkerne unmittelbar aneinander gekettet sind, in Dioxan und Benzol eine scheinbare Aufspaltung in kleinere Molekülteile erleiden. Die von F. KLAGES aufgestellte Arbeitshypothese (Lit. 1), dass für das Zustandekommen des Effektes mindestens drei relativ schwere Ringglieder in gerader Anordnung notwendig sind, wurde von den untersuchten Verbindungen ausnahmslos erfüllt.

Inzwischen hat sich durch weitere Arbeiten von R. GLASER (Lit. 17) und F. HAAS (Lit. 18) herausgestellt, dass der Anomalieeffekt bei Verkettung der Ringglieder durch Brücken von 1 bis 9 Atomen Länge ebenfalls auftritt. Damit kann die in der Einleitung noch offene Frage, inwieweit die Länge der Atombrücken auf den Perlschnureffekt von Einfluss ist, nunmehr dahingehend beantwortet werden, dass das abnormale osmotische Verhalten von der Art der Verknüpfung der Ringbausteine der Perlschnurmoleküle weitgehend unabhängig zu sein scheint.

Über die von H. PANNI gemachten Messungen hinaus, wurde in dieser Arbeit die Untersuchung am unsubstituierten p-Terphenyl und den Terphenylderivaten XIX-XXIV, den Quaterphenylderivaten XXX und XXXI sowie dem Quinquiphenylderivat XXXIII fortgeführt, um festzustellen, inwieweit die Beschwerung der Ringbausteine mit Halogenatomen zum Auftreten des Effektes erforderlich ist. Die dabei erhaltenen Messwerte sind in den Abbildungen 1-16 in einem  $\log \Delta T / \log c$ -Diagramm zusammengestellt. Dieses Schema bietet den Vorteil, dass sich die Gefrierpunktsdepressionen für die verschiedenen Molekulargewichtsstufen auf einer jeweils um  $45^\circ$  gegen die Abszisse geneigten Geraden anordnen.

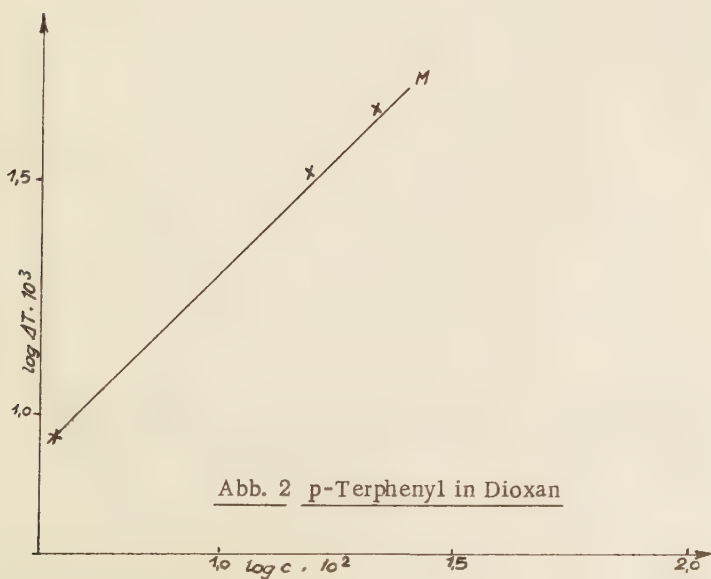
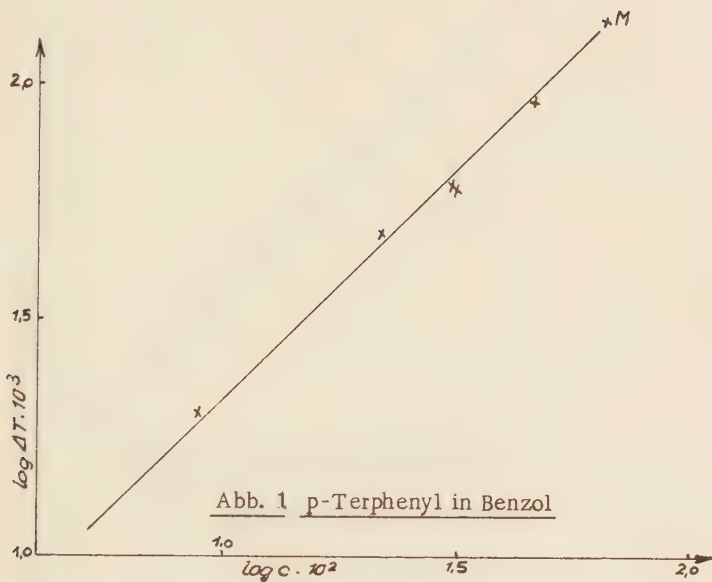
Hierbei wurden folgende Versuchsergebnisse erzielt:

- 1) Ein vollständiger Effekt, d.h. ein Herabsinken des Molekulargewichtes auf das mittlere Bausteingewicht (z.B. bei den Terphenylderivaten auf ein Drittel bzw. den Quaterphenylderivaten auf ein Viertel des wirklichen Molekulargewichtes), wurde bei keiner der partiell substituierten Verbindungen beobachtet.
- 2) Ein Teileffekt mit Molekulargewichtsstufen von  $\frac{2}{3}$  bzw.  $\frac{3}{4}$  des wahren Molekulargewichtes konnte in Benzol bei den Terphenylderivaten XIX und XX, den Quaterphenylderivaten XXX und XXXI sowie dem Quinquiphenylderivat XXXIII festgestellt werden. Da die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen nur selten den Wert von  $+0.005^\circ\text{C}$  überschreiten, liegen die Effekte sehr nahe an der Grenze der Nachweisbarkeit. Doch dürfte hier das Auftreten des Anomalieeffektes als reell anzusehen sein, weil bei den Messungen stets grössere Depressionen als die theoretisch berechneten und niemals die wirklichen Molekulargewichte gefunden wurden.
- 3) Keinen Effekt, weder in Benzol noch in Dioxan, zeigen dagegen die Terphenylderivate XXI bis XXIV (vgl. die Tab. Seite 43-50). Hier streuen die gefundenen Werte beiderseits der theoretisch berechneten Molekulargewichtslinie, womit bewiesen ist, dass die Apparatur keine systematischen Abweichungen im Sinne zu hoher Depressionen ergibt.

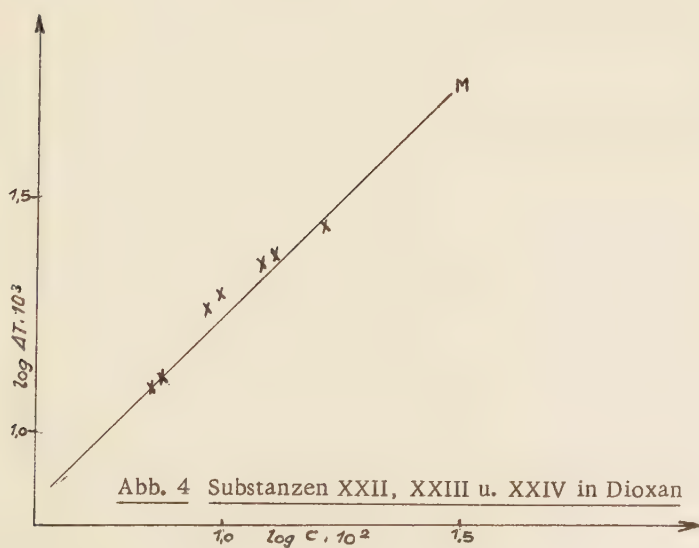
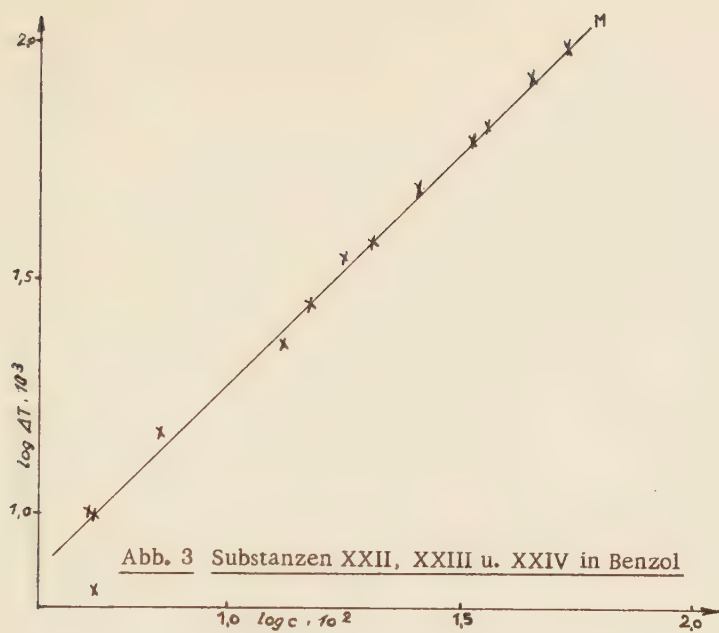
### Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse lassen die folgenden Gesetzmässigkeiten erkennen:

- 1) Die Verbindungen XXI, XXII, XXIII und XXIV sowie p-Terphenyl haben durchschnittliche Bausteingewichte von 99, 88 bzw. 77 und verhalten sich in Benzol und Dioxan osmotisch vollkommen normal. Sie liegen alle unter dem von F. KLAGES angegebenen minimalen Bausteingewicht (dem 1,4fachen Wert des Molekulargewichtes des Lösungsmittels), welches für das Auftreten des Anomalieeffektes erforderlich ist. Bis zu diesem Punkt konnten die früheren Ergebnisse von F. KLAGES bestätigt werden.
- 2) Bei den Verbindungen XIX, XX, XXX, XXXI und XXXIII, die bereits den Beginn des Perlschnureffektes erkennen lassen, liegt das mittlere Bausteingewicht (mit Ausnahme der Substanzen XIX [123] und XXX [94]) zwischen dem 1,35 und dem 1,4fachen Wert des Molekulargewichtes des Benzols. Es sieht demnach so aus, als wenn der Anomalieeffekt nicht mit einem Male, sondern mit wachsendem mittleren Bausteingewicht nur allmählich in Erscheinung tritt. Erst bei einem Durchschnittsgewicht, das den 1,5fachen Betrag des Molekulargewichtes des Lösungsmittels erreicht, erhält man den vollen Effekt. Doch sind die Grenzen, wie die beiden Ausnahmewerte der Substanzen XIX und XXX zeigen, nicht sehr scharf, und man beobachtet zum Teil schon bei niedrigerem Bausteingewicht abnormale Gefrierpunktdepressionen.
- 3) Schliesslich ist noch die Frage von Interesse, inwieweit die Halogenatome gleichmässig über die Ringbausteine verteilt sein müssen. Hier wurde schon früher erkannt, dass der Anomalieeffekt auch dann auftritt, wenn in einem dreigliedrigen Perlschnurmolekül nur die beiden äusseren Kerne beschwert sind. Nunmehr konnte gezeigt werden, dass auch bei asymmetrischer Beschwerung der Ringe, d.h. wenn einer der beiden äusseren Benzolkerne nicht substituiert ist (wie z.B. in der Verbindung XX), oder nur die beiden inneren Kerne eines viergliedrigen Moleküls mit Substituenten besetzt sind (vgl. Verbindung XXX), der Effekt ebenfalls auftritt. Die Anordnung der Substituenten innerhalb des Perlschnurmoleküls übt also keinen wesentlichen Einfluss auf das osmotische Verhalten aus, wenn nur das Perlschnurprinzip selbst gewahrt bleibt und das Durchschnittsbausteingewicht die oben angegebene Mindestgrösse erreicht.
- 4) Wie schon erwähnt, liegen die gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen bei den Verbindungen XIX, XX, XXX, XXXI und XXXIII sehr nahe an der Fehlergrenze der Messmethode. Es kann deshalb nicht mehr mit Sicherheit ent-









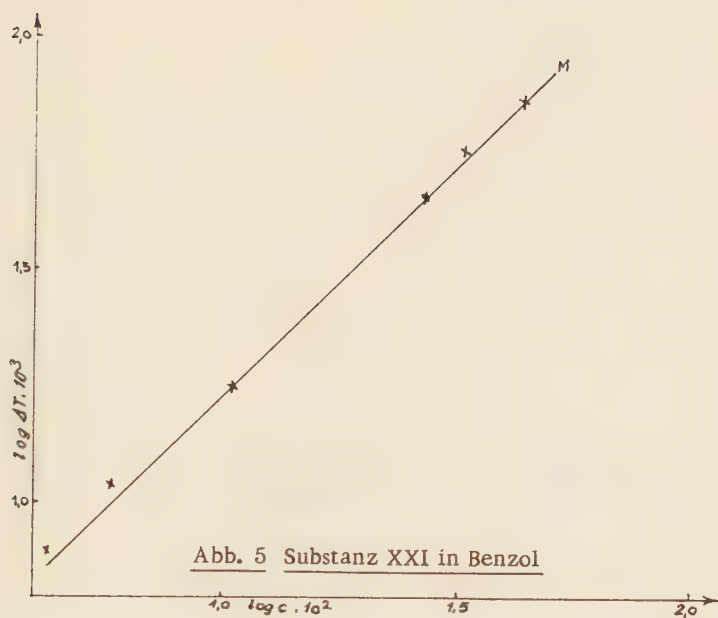


Abb. 5 Substanz XXI in Benzol

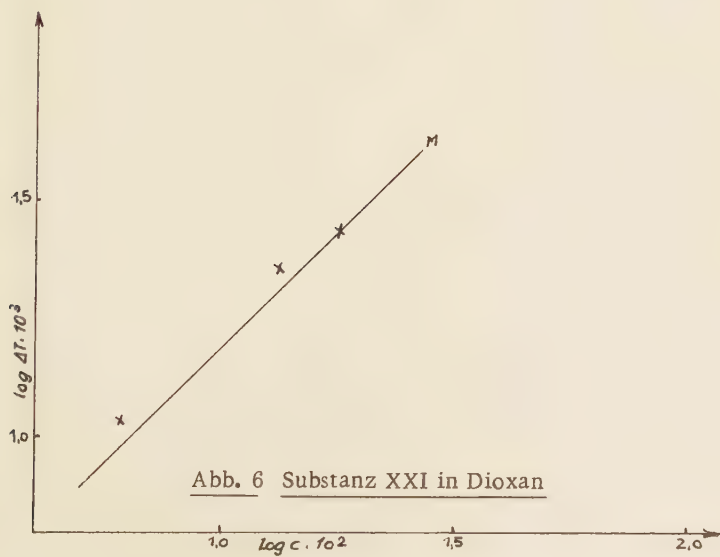
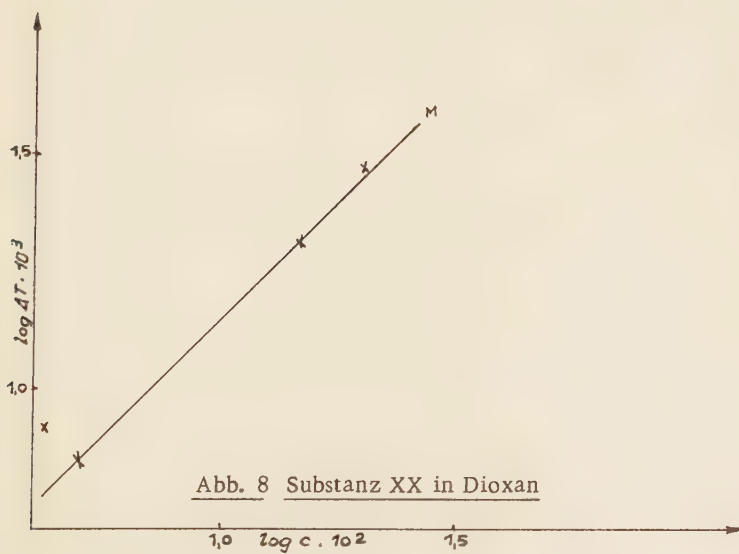
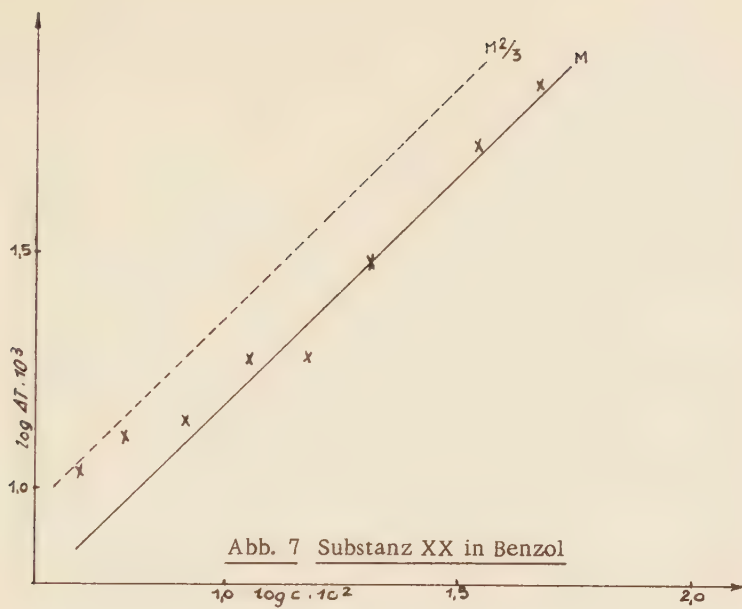


Abb. 6 Substanz XXI in Dioxan







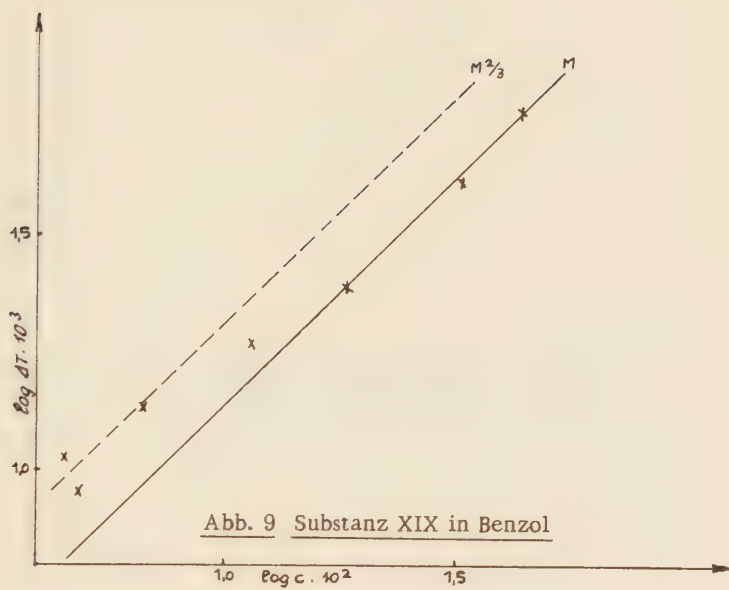


Abb. 9 Substanz XIX in Benzol

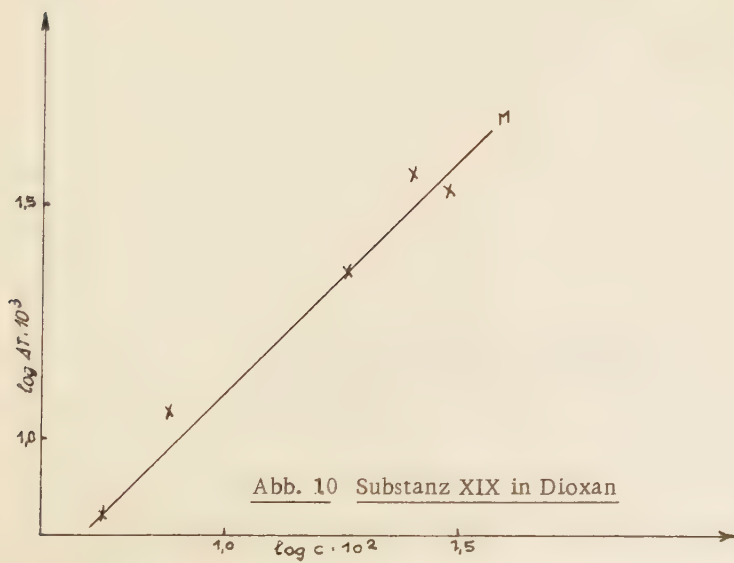


Abb. 10 Substanz XIX in Dioxan



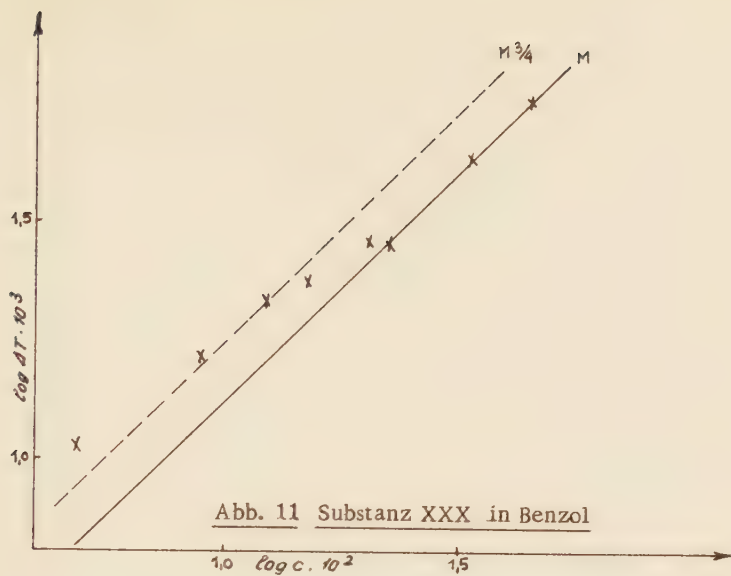


Abb. 11 Substanz XXX in Benzol

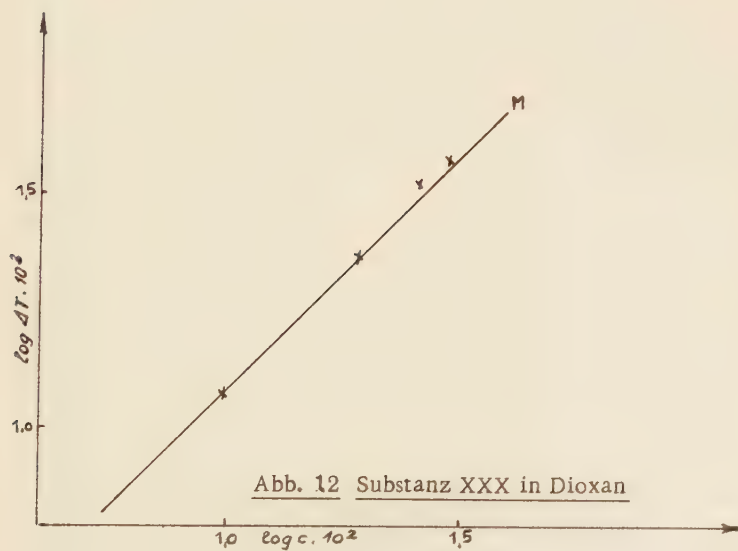
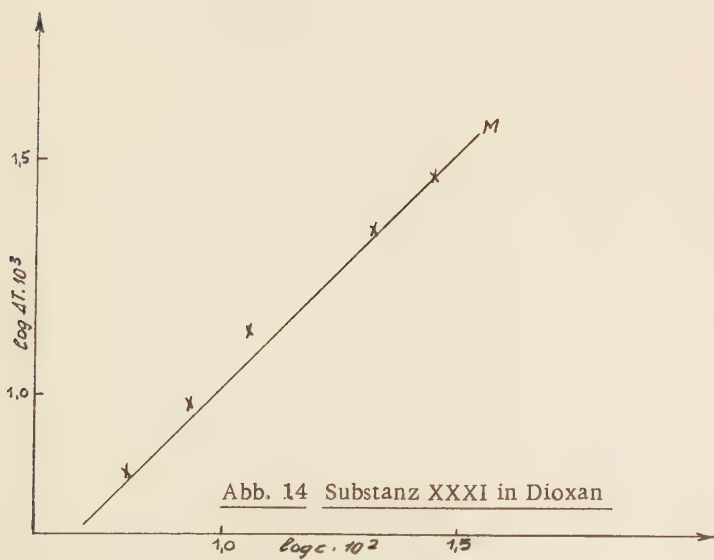
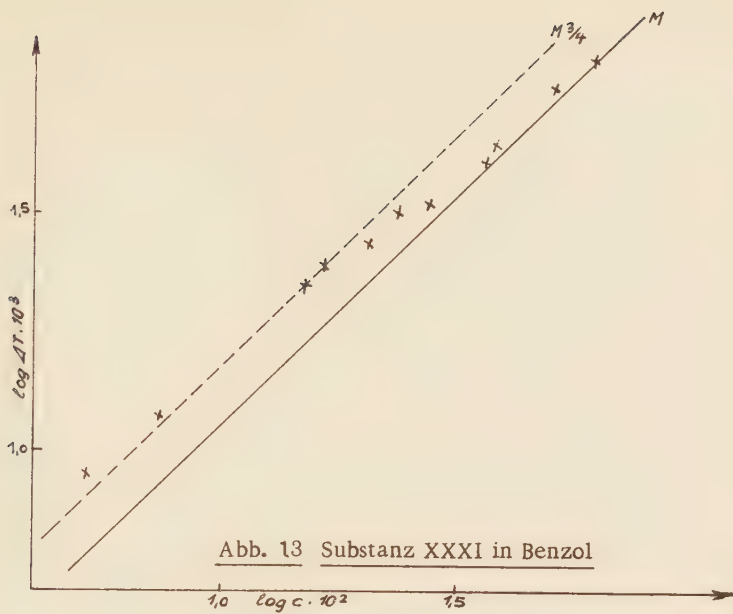
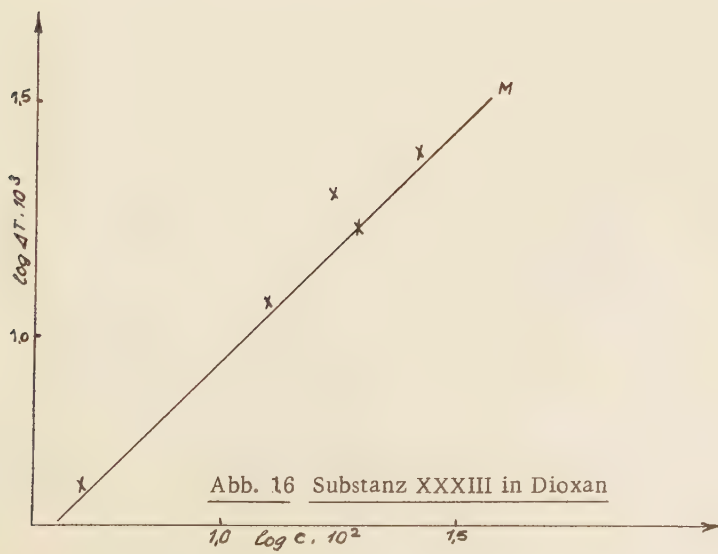
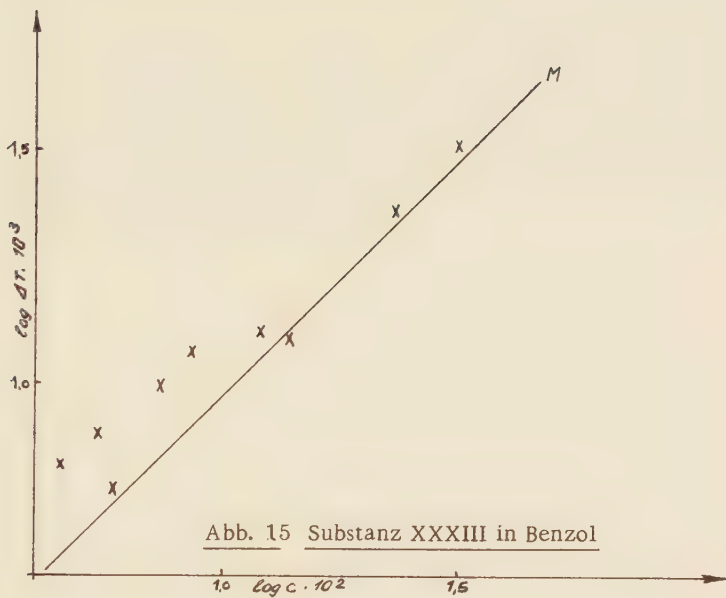


Abb. 12 Substanz XXX in Dioxan











den werden, ob sich die berechneten  $\Delta T$ -Werte um eine Gerade anordnen, die einer Molekulargewichtsstufe von  $\frac{2}{3}$  oder  $\frac{3}{4}$  des wirklichen Molekulargewichtes entsprechen. Doch besteht durchaus die Möglichkeit, dass im Sinne der Theorie von F. KLAGES, der Anomalieeffekt Brüchen entspricht, die in einer einfachen Beziehung zu dem Verhältnis von durchschnittlichem Bausteingewicht zu wirklichem Molekulargewicht der betreffenden Substanzen (also z.B.  $\frac{4}{3}$  des Gewichtes der Terphenylderivate,  $\frac{3}{4}$  des Gewichtes der Quaterphenylderivate und vielleicht  $\frac{3}{5}$  des Gewichtes des Quinquiphenyl-derivates) stehen. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese kann jedoch nicht erbracht werden. Dafür wäre die Ausarbeitung einer empfindlicheren Messmethode notwendig.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1) Darstellung einer salzsauren Lösung von 2,2'-Dichlor-4-amino-biphenyl-4'-diazoniumchlorid.

In einem 1-Liter Becherglas werden 16 g 2,2'-Dichlorbenzidin in einer Mischung von 175 ccm Wasser und 21 g (19.1 ccm) 22proz. Salzsäure in der Wärme gelöst. Die Lösung lässt man unter Umrühren erkalten und fügt ebenfalls unter Rühren weitere 23.5 g (21.4 ccm) 22proz. Salzsäure hinzu. Hierbei wird das salzsaure Benzidin grösstenteils in fein kristallisiertem Zustand abgeschieden. Man stellt nun das Becherglas mit der Suspension in ein Eisbad und diazotiert das Benzidin, indem man unter beständigem Rühren eine Lösung von 9.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser langsam hinzutropfen lässt.

Die so erhaltene Lösung von 2,2'-Dichlor-biphenyl-4,4'-(bis)-diazoniumchlorid vereinigt man mit einer Lösung von 16 g Benzidin in 175 ccm Wasser und 25 g (22.8 ccm) 22proz. Salzsäure. Die Lösung des salzsauren Benzidins darf nur soweit abgekühlt sein (auf ca 30°), dass noch keine Ausscheidung des Produktes erfolgt. Die vereinigten Lösungen lässt man bei einer Temperatur von 10-20° unter zeitweiligem Umrühren etwa 26 Stunden stehen, um die Bildung des Mono-amino-diazoniumproduktes zu vervollständigen. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich ein rotes Produkt am Boden des Gefässes ab, das bei der Weiterverarbeitung der diazotierten Lösung vernachlässigt wurde.

### 2) Darstellung von 2,2',4'-Trichlor-biphenyl-4-aminohydrochlorid.

15 g Kupfer-(1)-chlorid werden in einem 3-Literkolben in 250 ccm konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Der Kolbeninhalt wird auf 30-40° erwärmt, und nun lässt man die nach Versuch 1) erhaltene Lösung unter Rühren aus einem Tropftrichter langsam hinzutropfen. Es setzt sofort eine heftige Stickstoffentwicklung ein. Anschliessend wird der Kolbeninhalt noch zwei Stunden bei 100° gehalten. Dann lässt man die Lösung erkalten, wobei sich ein gelblich-brauner Niederschlag absetzt, den man von der Flüssigkeit abnutscht und mit wenig kaltem Wasser nachwäscht. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wird in sehr viel kochendem Wasser (etwa 2 Liter), dem man etwa 150 bis 200 ccm Alkohol und etwas Salzsäure zugesetzt hat, gelöst und siedend heiss durch ein Faltenfilter filtriert. Zurück bleibt ein schwarzer, harzartiger Rückstand, der wahrscheinlich phenolische Bestandteile enthält. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einiger Zeit kurze, weisse Nadeln von Trichlor-biphenyl-4-aminohydrochlorid ab. Zur Reinigung wird das Produkt nochmals aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.  
Ausbeute 11 g (= 28% d.Th.) Fp. 210-211°.

### 3) Darstellung von 4-Acetylamino-2,2',4'-trichlor-biphenyl.

In einem 500 ccm Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, werden 11 g des nach der Vorschrift 2) erhaltenen Biphenyl-aminohydrochlorids in 200 ccm Essigsäureanhydrid und 50 ccm Eisessig mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat umgesetzt. Nach achtestündigem Kochen am Rückfluss wird das ausgeschiedene Natriumchlorid abgenutscht und das Filtrat soweit eingengt, bis sich Kristalle abzuschneiden beginnen. Nach dem Erkalten saugt man den Kristallbrei ab und digeriert ihn mit etwas warmem Wasser, um evtl. vorhandenes Natriumacetat herauszulösen. Der getrocknete Rückstand wird zweimal aus Benzol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält eine in schönen, weissen Nadeln kristallisierende Substanz vom Fp. 178-179°. Ausbeute 10.5 g (= 94% d.Th.)

|                      |           |      |    |      |
|----------------------|-----------|------|----|------|
| $C_{14}H_{10}ONCl_3$ | (402.537) | Ber. | Cl | 33.8 |
|                      |           | Gef. | Cl | 33.6 |

### 4) Darstellung von N-Nitroso-N-acetyl-4-amino-2,2',4'-trichlor-biphenyl.

10.5 g der (nach Versuch 3) erhaltenen Acetylverbindung werden in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 60 ccm Essigsäureanhydrid in der Hitze gelöst und anschliessend auf 5° abgekühlt. Bei dieser Temperatur leitet man in langsamen Strom unter heftigem Rühren 5-6 Stunden nitrose Gase (der ungefähren Zusammensetzung des Salpetrigsäureanhydrids) ein, die man sich am besten in einer Saugflasche durch Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure (2 Teile  $H_2SO_4$  und 1 Teil  $H_2O$ ) zu Natriumnitrit unter Zwischenschaltung einer leeren Waschflasche bereitet. Danach wird die Reaktionslösung in 300 ccm Eiswasser gegossen (nicht Umrühren, sonst scheidet sich die Nitrosoacetylverbindung als klebriges, harzartiges Produkt ab, das sich nur schwer vom Lösungsmittel abtrennen lässt.), wobei sich die Nitrosoverbindung als gelbes Öl am Boden des Gefässes sammelt. Im Scheidetrichter wird das Öl von der Eisessig-Wasserlösung abgetrennt und wegen der leichten Zersetzlichkeit sofort wie im Versuch 13 beschrieben, zur Umsetzung gebracht. Eine kleine Menge des Öles wurde durch Anrühren mit einem Glasstab zum Erstarren gebracht, Fp. 60° unter Zersetzung. Ausbeute 9 g (= 78.2% d.Th.)

Wegen der mangelnden Reinigungsmöglichkeit infolge des leichten Zerfalls aller in dieser Arbeit dargestellten Nitroso-acetylverbindungen wurde von Analysen abgesehen, zumal auf Grund der eindeutig verlaufenden Gomberg-Reaktion an den angenommenen Strukturen kein Zweifel besteht. Im allgemeinen

erkennt man die Nitroso-acetyl-aminoverbindungen daran, dass eine Spatelspitze davon in die Flamme gebracht, explosionsartig verpufft.

#### 5) N-Acetyl-aminobiphenyl.

Um das Arbeiten mit dem in der Literatur beschriebenen, sehr stark krebserregenden Aminobiphenyl zu vermeiden, wird das aus p-Nitrobiphenyl durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene p-Amino-biphenyl-hydrochlorid mit der berechneten Menge Natriumacetat und einem Überschuss von Essigsäureanhydrid durch 15stündiges Kochen am Rückflusskühler zum Acetyl-amino-biphenyl umgesetzt. Die Verbindung wird aus sehr wenig Methanol umkristallisiert. Fp. 170°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

#### 6) Darstellung von 2,5,2'',5''-Tetrachlor-p-terphenyl.

1.6 kg p-Dichlorbenzol (Globol) werden in einem 2-Liter-Dreihalskolben, der mit Rührwerk und Rückflusskühler versehen ist, geschmolzen und bei einer Temperatur von 55-56° unter gutem Rühren im Laufe von 6 Stunden 46 g N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-p-phenylendiamin in kleinen Portionen eingetragen. Im Verlauf der Reaktion tritt bis auf geringfügige schwarze Verharzungsprodukte Lösung ein. Dabei färbt sich die Lösung zusehens dunkler. Nach weiteren zwei Stunden kann die Temperatur auf 100° gesteigert werden. Die Reaktionsmischung lässt man nun auf ca 60° abkühlen, verdünnt mit 600 ccm Benzol und nutschts von dem schwarzen Verharzungsprodukt ab. Noch warm, wird die Lösung in einen Destillationskolben überführt, zuerst das Benzol bei gewöhnlichem Druck und anschliessend das p-Dichlorbenzol im Vakuum entfernt. Für die folgende Destillation des zurückbleibenden dunklen öligen Rückstandes eignet sich am besten ein Fraktionierkolben mit weitem Destillationsrohr. Das gelbliche bei 198° 10 Torr übergehende Öl scheidet sich alsbald in fester kristalliner Form ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle bilden sich schöne, schwach gelblich gefärbte, lange Nadeln vom Fp. 205°. Ausbeute 6.8 g (= 10 % d.Th.)

$C_{18}H_{10}Cl_4$  (368.088)

Ber. Cl 38.5

Gef. Cl 38.4

Molekulargewicht n. Rast:

361.2

7) Darstellung von 2,5,2'',5''-Tetrabrom-p-terphenyl.

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührwerk und Kühler werden 600 g p-Dibrombenzol geschmolzen. Die Temperatur wird durch ein Ölbad so reguliert, dass das p-Dibrombenzol (Fp. 89°) gerade noch flüssig bleibt. Unter Rühren trägt man im Laufe von 7 Stunden 37.1 g N N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-p-phenylendiamin in kleinen Anteilen in die Schmelze ein. Dann wird noch 2 Stunden nachgerührt und das p-Dibrombenzol im Vakuum bei 130/13 Torr entfernt. Den schwarzen öligen Rückstand überführt man in eine Porzellanschale und lässt erkalten. Anschliessend wird die Substanz zu feinem Staub pulverisiert und mit warmen Alkohol digeriert, um den Rest des p-Dibrombenzols herauszulösen. Das erst jetzt kristallisierende Rohprodukt wird abgenutscht, gut getrocknet und in einem Säbelkolben der Sublimation im Vakuum unterworfen. Bei etwa 140-150° 12 Torr geht ein gelb bis orange gefärbtes Produkt über, das anschliessend aus 700 ccm Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Die Substanz bildet weisse, kurze Nadeln vom Fp. 227°. Ausbeute 5.8 g (= 10.6% d.Th.)

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub> (545.924)

Ber. C 39.6 H 1.85 Br 58.5

Gef. C 39.8 H 1.89 Br 58.3

Molekulargewicht n. Rast:

560

8) Versuch zur Darstellung von 2,5,2',2'',5''-Pentachlor-p-terphenyl.

a) Darstellung von o-Chlor-N,N'-dinitroso-N,N'-diacetyl-p-phenylendiamin.

Ein mit Rührwerk versehener 500 ccm Dreihalskolben wird mit 32 g o-Chlor-N,N'-Diacetyl-p-phenylendiamin und einer Mischung von 40 ccm Essigsäureanhydrid in 120 ccm Eisessig beschickt und dann auf etwa 100° erhitzt, um eine wenigstens partielle Lösung der Ausgangsverbindung zu erzielen. Unter Rühren kühlt man mit Eiswasser auf 5° ab, wobei der nicht gelöste Anteil in Form einer feinen Suspension anfällt. Nun leitet man in die Mischung einen langsamen Strom von nitrosen Gasen ein, die man sich aus zwei Teilen Schwefelsäure, einem Teil Wasser und Natriumnitrit bereitet. Dabei muss heftig gerührt werden, und die Temperatur darf nicht über 14° ansteigen. Nach etwa einer Stunde erhält man eine fast klar-grüne Lösung, die nach einer weiteren Stunde zu einem dicken Brei erstarrt. Die Reaktionsmischung wird auf 200 ccm Eiswasser gegossen, der Kristallbrei von der Flüssigkeit abgenutscht, mehrmals mit Wasser nachgewaschen und schliesslich im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 30 g (= 75% d.Th.). Die Substanz beginnt sich schon nach 12 Stunden unter Braunfärbung zu zersetzen. Fp. 103° unter Verpuffung.

b) Umsetzung von o-Chlor-N, N'-dinitroso-N, N'-diacetyl-p-phenylendiamin mit p-Dichlorbenzol.

In Analogie zu Versuch 6 (Seite 28) wurde die oben beschriebene Verbindung mit p-Dichlorbenzol umgesetzt. Die dabei erhaltene Substanz konnte nach der Destillation aus sehr wenig Alkohol umkristallisiert werden. Die genaue Untersuchung zeigte jedoch, dass sich nicht das oben angestrebte Pentachlor-p-terphenylderivat, sondern 1-Acetyl-amino-2, 2', 5'-trichlor-p-biphenyl gebildet hatte. Fp 144°.

|                      |           |      |    |      |
|----------------------|-----------|------|----|------|
| $C_{14}H_{10}ONCl_3$ | (402.537) | Ber. | Cl | 33.8 |
|                      |           | Gef. | Cl | 33.5 |

9) Versuch zur Darstellung von 2'-Chlor-p-terphenyl.

20 g o-Chlor-p-phenylen-diamino-dihydrochlorid wurden in einem 2-Liter-Weithalskolben in einer Mischung von 45 ccm konzentrierter Salzsäure und 70 ccm Wasser suspendiert und bei 0° eine Lösung von 12.9 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser unter Rühren langsam hinzugegotzt. Die Suspension begann unter Gasentwicklung so heftig zu schäumen, dass ein 5-Literkolben zur Aufnahme des Reaktionsgemisches gerade noch ausreichte. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde von den unlöslichen Produkten (ca 12 g) abfiltriert und die Lösung bei 5-10° unter Rühren in einen 1-Literkolben getropft, der 600 ccm Benzol und eine Lösung von 50 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser enthielt. Nach einer Stunde wurde der Kolbentinhalt allmählich auf Zimmertemperatur gebracht und das Rühren weitere 20 Stunden fortgesetzt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Schicht im Scheidetrichter erfolgte das Aufarbeiten der benzolischen Lösung in der nach Versuch 15 beschriebenen Weise. Der in einer Menge von ca 200 mg erhaltene dunkle Rückstand wurde nicht mehr näher untersucht, nachdem eine qualitative Prüfung das Vorhandensein von Stickstoff ergab.

10) Versuch zur Einführung von Halogen in den mittelständigen Kern von 2,5,2'',5''-Tetrachlor-p-terphenyl.

a) Nach der im Versuch 11) beschriebenen Versuchsanordnung wurden 2 g Tetrachlor-p-terphenyl in 250 ccm Eisessig gelöst, bei einem Versuch etwas Jod, beim anderen eine kleine Menge Eisenfeilspäne als Katalysator zugesetzt und unter schwachem Sieden und Rühren 6 Stunden Chlor eingeleitet. Nach dem Aufarbeiten der Reaktionslösung wurde das Ausgangsprodukt quantitativ zurückgewonnen.

- b) Die gleichen, mit Brom als Halogenierungsmittel angestellten Versuche führten ebenfalls zu keiner Bromierung, weder eines der äusseren, noch des mittleren Kernes.

11) Darstellung von 4,2',X',4''-Tetrachlor-p-terphenyl.

In einem mit Ruhrwerk, Rückflusskühler und Schliffeinleitungsrohr ausgestatteten 500 ccm Dreihalskolben werden 3 g p-Terphenyl in der Siedehitze in 250 ccm Eisessig gelöst. Dazu gibt man einige Körnchen Jod als Katalysator und leitet unter Rühren einen langsamen Chlorstrom in die schwach siedende Lösung ein, den man vorher zwecks Trocknung durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure schickt. Die anfangs durch das zugesetzte Jod dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wird nach etwa zehn Minuten hellgelb, gleichzeitig setzt eine schwache Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Nach elf Stunden scheiden sich beim Erkalten der Lösung weisse, lange Nadeln von Tetrachlor-p-terphenyl ab. Diese werden vom Lösungsmittel abgenutscht und anschliessend aus Eisessig umkristallisiert. Fp 243-244°. Ausbeute 0.75 g (= 15.6% d.Th.).

$C_{18}H_{10}Cl_4$  (368.088)

Ber. Cl 38.5

Gef. Cl 38.5

Molekulargewicht n. Rast

362

12) Oxydation von 4,2',X',4''-Tetrachlor-p-terphenyl zu p-Chlorbenzoesäure.

0.9 g des im letzten Versuch beschriebenen Tetrachlor-p-terphenyls werden in einem 250 ccm Schliffkolben mit Anschutzaufsatz und Rückflusskühler in 100 ccm Eisessig suspendiert und darauf zum Sieden erhitzt. In die siedende Suspension trägt man etwa im Laufe einer halben Stunde 5 g  $CrO_3$  in kleinen Anteilen ein. Nach der ersten Portion setzt sofort eine heftige Reaktion ein, wobei sich die anfangs violette Flüssigkeit momentan nach grün verfärbt. Mit dem weiteren Zusatz von  $CrO_3$  verläuft die Umsetzung immer langsamer und die Lösung bleibt schliesslich violett gefärbt. Nach fünfstündigem gelinden Sieden am Rückfluss wird die Lösung eingeengt, mit Wasser versetzt und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Es kann aus sehr viel heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure zur quantitativen Abscheidung der p-Chlorbenzoesäure umkristallisiert werden. Fp 243°. Ausbeute 0.60 g (= 78% d.Th.). Ein Mischschmelzpunkt mit reiner p-Chlorbenzoesäure ergab nicht die geringste Depression.

### 13) Darstellung von 2,4,2'-Trichlor-p-terphenyl.

Ein 1-Liter Dreihalskolben, der mit Rührwerk und Rückflusskühler versehen ist, wird mit 750 ccm Benzol und 20 g gegluhtem Natriumsulfat beschickt. Nun bringt man das zähflüssige N-Nitroso-N-acetyl-4-aminobiphenyl (siehe Versuch 4, Seite 27) allmählich unter Rühren in den Kolben. Schon beim Zusatz der ersten Portion erfolgt eine stürmische Gasentwicklung, und die weitere Zugabe erfolgt in dem Masse, wie es die Heftigkeit der Reaktion erlaubt. Nachdem man die gesamte Menge Nitrosoacetylverbindung eingetragen hat, lässt man 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und kocht schliesslich weitere zwei Stunden am Rückflusskühler. Darauf wird das Benzol bei Normaldruck, anschliessend der dunkle, ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Es hat sich gezeigt, dass das Destillat in jedem Fall aus einem Gemisch von Trichlor-acetyl-aminobiphenyl und Trichlor-p-terphenyl besteht. Um die beiden Verbindungen voneinander zu trennen, löst man das destillierte Produkt in wenig heissem Benzol und lässt dann erkalten, wobei sich die Acetylaminoverbindung in Form von weissen, nadeligen Kristallen abscheidet. Nach dem Abnutschen der Kristalle wird das Filtrat bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit ganz wenig kaltem Alkohol digeriert und dann abfiltriert. Schliesslich wird das Produkt unter Zusatz von Aktivkohle zwei bis dreimal aus kleinen Mengen Eisessig umkristallisiert. Dabei erhält man farblose, körnige Kristalle vom Fp 76-78°. Ausbeute 1.7 g (= 19.5% d.Th.).

|                           |          |      |    |      |
|---------------------------|----------|------|----|------|
| $C_{18}H_{11}Cl_3$        | (333.55) | Ber. | Cl | 31.9 |
|                           |          | Gef. | Cl | 31.8 |
| Molekulargewicht n. Rast: |          | 339  |    |      |

Um einen eventuellen Zerfall (Lit. 15) der auf Seite 27 beschriebenen Nitrosoacetylverbindung in das ihr zugrundeliegende Acetylprodukt zu vermeiden, wurde sie bei einem anderen Versuch mit Benzol aus der Eisessiglösung extrahiert. Zur Entfernung des Eisessigs wurde die benzolische Lösung schnell mit Wasser ausgeschüttelt und anschliessend sofort mit gegluhtem Natriumsulfat getrocknet. Auch hierbei erfolgte in Benzol eine stürmische Gasentwicklung, doch konnte die Ausbeute an Trichlor-p-terphenyl nicht im geringsten verbessert werden.

### 14) 2,5-Dichlor-p-terphenyl.

In einem 1-Liter Dreihalskolben mit Rührwerk versetzt man 600 ccm geschmolzenes p-Dichlorbenzol unter Rühren allmählich mit 15.5 g N-Nitroso-N-acetyl-4-aminobiphenyl <sup>x</sup> vom Zersp. 82°. Unter Stickstoffentwicklung erfolgt

<sup>x</sup> In der Literatur ist der Zersetzungspunkt dieser Verbindung mit 98° angegeben. Es konnte aber mit unserer Verbindung eine bessere Ausbeute als sie in der Literatur angegeben ist, erzielt werden (vgl. Seite 13 und auch Versuch 15).

eine sehr heftige Reaktion, wobei sich die Lösung bald dunkelbraun färbt. Nach dem Abdestillieren des Globols im Vakuum wird der Rückstand ebenfalls durch Destillation im Vakuum von den harzartigen Begleitstoffen befreit. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man das Destillat einige Male aus Eisessig unter Zusatz von Carboraffin um. Die Verbindung bildet glänzende Blättchen vom Fp 132-134°. Ausbeute 9 g (= 67% d.Th.).

|                           |          |      |    |      |
|---------------------------|----------|------|----|------|
| $C_{18}H_{12}Cl_2$        | (219.19) | Ber. | Cl | 23.7 |
|                           |          | Gef. | Cl | 23.7 |
| Molekulargewicht n. Rast: |          |      |    | 227  |

#### 15) 4-Chlor-p-terphenyl, 3-Chlor-p-terphenyl und 2-Chlor-p-terphenyl.

Ein Kolben von 1-Liter Inhalt wird mit 500 ccm Chlorbenzol und 10 g Natriumsulfat beschickt. Diese Mischung versetzt man bei Zimmertemperatur unter Rühren mit 6 g N-Nitroso-N-acetyl-4-aminobiphenyl. Die rote Lösung lässt man unter öfterem Umschütteln zwei Tage stehen und kocht anschliessend noch drei Stunden am Rückflusskühler. Darauf wird vom zugesetzten Natriumsulfat abgenutscht, anschliessend das Chlorbenzol weggedampft und der ölige Rückstand aus einem Säbelkolben im Vakuum destilliert. Von dem mitgeschleppten Farbstoff befreit man das Destillat durch Umkristallisieren aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Carboraffin. Ausbeute 4 g (= 60% d.Th.).

Beim fraktionierten Kristallisieren aus Eisessig und Alkohol erhält man die folgenden, ihrer Löslichkeit nach geordneten, drei stellungsisomeren Produkte:

- Die erste Fraktion aus Eisessig liefert 4-Chlor-p-terphenyl in einer Menge von 0.65 g (= 16.25% d. Gesamtausbeute)  
Fp 226°.
- Die zweite Fraktion aus Eisessig liefert 3-Chlor-p-terphenyl in einer Menge von 0.7 g (= 17.5% d. Gesamtausbeute)  
Fp 134-136°.
- Die dritte Fraktion aus Alkohol liefert 2-Chlor-p-terphenyl in einer Menge von 2.5 g (= 62.5% d. Gesamtausbeute)  
Fp 108-110°.

#### 16) N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-benzidin.

25 g N,N'-Diacetylbenzidin werden in einem Gemisch von 200 ccm Eisessig und 100 ccm Essigsäureanhydrid in einem 500 ccm Dreihalskolben suspendiert. In diese Suspension leitet man unter Rühren und Eiswasserkühlung einen

langsamen Strom von Stickoxyden ein. Nach 16 Stunden nutsch man den weissen Kristallbrei ab, versetzt das Filtrat zur quantitativen Fällung mit Wasser, vereinigt die bei der Fällung erhaltenen Kristalle mit der Hauptmenge und trocknet das Produkt im Vakuumexsiccator über konz.  $H_2SO_4$  und KOH. Die Verbindung verpufft sehr heftig, wenn eine kleine Menge in eine Flamme gebracht wird. Der Zersetzungspunkt liegt bei  $86^\circ$ , ohne zu schmelzen. Ausbeute 29.5 (= 97.4% d. Th.)

#### 17) Darstellung von 2,2'-Dichlorbenzidin.

In Anlehnung an die Gattermann-Vorschrift (Hydrazobenzol-Darstellung) werden in einem 500 ccm Dreihalskolben mit Rührwerk und Rückflusskühler 20 g Natriumhydroxyd in 55 ccm destilliertem Wasser gelöst. In der noch warmen Lösung gibt man 19 g m-Chlornitrobenzol in 50 ccm Alkohol. Unter stetigem Rühren trägt man in das Gemisch in kleinen Anteilen insgesamt 70 g Zinkstaub ein. Schon nach Zugabe der ersten Portion setzt die Reduktion ein. Die Zugabe des Zn-Staubes muss so erfolgen, dass die Lösung dauernd im Sieden bleibt. Später wird die Reduktion durch ein lebhaft stedendes Wasserbad im Gang gehalten. Der Kolbeninhalt färbt sich zuerst rot und wird dann hellgelb. Die Reduktion dauert etwa 5-6 Stunden. Nun fugt man weitere 200 ccm stedenden Alkohol hinzu, um das entstandene Hydrazobenzol vollständig zu lösen. Anschliessend wird der Kolbeninhalt stedend heiss durch eine Nutsche in eine Vorlage von 150 ccm konz. Salzsäure gesaugt. Der im Filter zurückbleibende Zinkschlamm wird mehrmals mit heissem Alkohol durchgewaschen. (Vorsicht, der trockene aktive Zinkstaub beginnt sich sehr leicht zu entzünden.) In der Saugflasche bildet sich sofort ein weisser Niederschlag von 2,2'-Dichlorbenzidinhydrochlorid. Nach dem Erkalten der Lösung wird das Benzidinhydrochlorid abgesaugt, in 350 ccm heissem Wasser gelöst und durch ein Faltenfilter filtriert. Im Filter bleibt das ungelöste 3,3'-Dichlor-*a*-tobenzol zurück. Zur Gewinnung der freien Base wird die Lösung mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Dabei fällt die freie Base als schöner weisser Niederschlag aus. Sie kristallisiert aus einem Alkohol-Wassergemisch in glänzenden Prismen vom Fp  $165-166.5^\circ$ . Ausbeute 10 g (= 65.8% d. Th.).

#### 18) Darstellung von N,N'-Diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin.

In einem 250 ccm Dreihalskolben mit Rührwerk, Tropftrichter und Calciumchloridrohr werden 6 g 2,2'-Dichlorbenzidin in 50 ccm über KOH getrocknetem und destillierten Pyridin aufgelöst. Unter Rühren und Kühlen mit einer Eiskochsalzmischung lässt man im Laufe einer Stunde aus dem Tropftrichter ca 8 ccm Acetylchlorid hinzutropfen. Danach entfernt man die Eiskochsalzmischung und

bringt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Schliesslich giesst man den Kolbeninhalt in 150 ccm Eiswasser. Das in Wasser unlösliche N,N'-Diacetyl-2,2'-Dichlorbenzidin wird abgenutscht und mehrmals mit Wasser durchgewaschen, bis der Geruch nach Pyridin beinahe verschwunden ist. Die Substanz wird anschliessend im Trockenschrank getrocknet. Sie kristallisiert aus Eisessig in kurzen, weissen Nadeln. Fp  $310^{\circ}$ . Ausbeute 6.5 g (= 82.3% d.Th.).

#### 19) Darstellung von N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin.

6.5 g N,N'-Diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin werden in einem 250 ccm Dreihalskolben mit Rührwerk, in 80 ccm Eisessig suspendiert. Den Kolben stellt man in Eiswasser und leitet unter heftigem Rühren in die Mischung einen kontinuierlichen langsamen Stickoxydstrom ein (vgl. Versuch 4, Seite 27). Die Apparatur soll so angeordnet sein, dass das Kaltebad beim Gefrieren des Eisessigs entfernt werden kann. Nach etwa drei Stunden erkennt man an der Grünfärbung der Lösung das Ende der Reaktion. Zur Vervollständigung der Fällung des gebildeten N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlorbenzidins wird der Kolbeninhalt mit Eiswasser versetzt. Nun wird der Niederschlag abgenutscht, mehrmals mit Eiswasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über KOH getrocknet. Die Substanz konnte wegen des grossen Reaktionsbestrebens aus keinem Lösungsmittel umkristallisiert werden. Sie bildet weisslich-gelbe Nadeln vom f.p.  $107-108^{\circ}$  (unter explosionsartiger Zersetzung). Ausbeute 7 g (= 92% d.Th.).

#### 20) Darstellung von 2,2'-Dibrombenzidin.

In einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen 1-Liter Dreihalskolben werden 40 g Natriumhydroxyd in 114 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine Suspension von 52 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) m-Bromnitrobenzol in 100 ccm Alkohol. Der Kolben wird durch ein siedendes Wasserbad geheizt. Unter ständigem Rühren bringt man in das Reaktionsgemisch zuerst in kleinen, dann in grösseren Portionen 120 g Zn-Staub. Nach etwa 5 Stunden ist die Lösung beinahe farblos geworden. Man verdünnt mit 250 ccm heissem Alkohol und saugt den Kolbeninhalt in 250 ccm vorgelegte konz. Salzsäure. Das hierbei sofort ausfallende 2,2'-Dibrombenzidinhydrochlorid ist noch mit etwas 3,3'-Dibrom-azobenzol verunreinigt, von dem es durch Umkristallisieren aus heissem Wasser, in dem letzteres unlöslich ist, befreit werden kann. Zur Darstellung der freien Base lässt man die heisse, wässrige Lösung soweit abkühlen, dass sich noch kein 2,2'-Dibrombenzidinhydrochlorid ausscheidet, und versetzt dann bis zur schwach alkalischen Reaktion mit verdünnter Natronlauge. Die ausgefallene weisse kristalline Base wird nach der Filtration aus einem Alkohol-Wassergemisch umkristallisiert. Fp  $151^{\circ}$ . Ausbeute 11 g (= 25% d.Th.).

21) Darstellung von N,N'-Diacetyl-2,2'-dibrombenzidin.

Für die Acetylierung werden in einem 250 ccm Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Calciumchloridrohr und Ruhrwerk ausgestattet ist, 11 g 2,2'-Dibrombenzidin in 100 ccm Pyridin gelöst. Den Kolben stellt man in eine Eiskochsalzmischung ( $-15^{\circ}$ ) und rührt darauf innerhalb einer Stunde ca 14 ccm Acetylchlorid in die Lösung ein. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur gebracht und mit Eiswasser das überschüssige Acetylchlorid zerstört bzw. das Pyridinhydrochlorid gelöst. Den weissen Niederschlag von N,N'-Diacetyl-2,2'-dibrombenzidin saugt man ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und kristallisiert aus Eisessig um. Die Verbindung schmilzt bei  $312^{\circ}$ . Ausbeute 12 g (= 87% d.Th.).

22) Darstellung von N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dibrombenzidin.

In einem 250 ccm Dreihalskolben stellt man unter kräftigem Rühren eine feine Suspension von 12 g N,N'-Diacetyl-2,2'-dibrombenzidin in 110 ccm Eisessig und 40 ccm Essigsäureanhydrid her. Der Kolben wird mit Eiswasser so stark gekühlt, dass die Reaktionstemperatur etwa  $10^{\circ}$  beträgt. Unter weiterem heftigen Rühren leitet man jetzt nitrose Gase ein, die man sich nach Versuch 4), Seite 27 aus Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure bereitet. Nach etwa 5 Stunden erkennt man das Ende der Umsetzung an der Grünfärbung der Reaktionslösung. Dann wird der Kolbeninhalt mit Eiswasser versetzt, der gebildete Niederschlag des Dinitroso-diacetyl-2,2'-dibrombenzidins abgesaugt, einige Male mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über KOH getrocknet. Eine Analyse wurde aus den schon (auf Seite 27, Versuch 4) erörterten Gründen nicht durchgeführt. Die Verbindung verpufft bei  $114^{\circ}$ . Ausbeute 12.8 g (= 94% d.Th.).

23) Umsetzung von o,o',o',o'-Tetrabrom-biphenyl-p,p'-(bis)-diazoniumsulfat mit Brombenzol nach der Gomberg-Reaktion.

In einem mit Eiswasser gekühlten 500 ccm Dreihalskolben wurden 12 g Tetrabrom-biphenyl-p,p'-(bis)-diazoniumsulfat in 300 ccm Brombenzol suspendiert, und unter heftigem Rühren im Laufe von zwei Stunden 26.5 ccm 5n Natronlauge zugetropft. Dabei bildete sich ein rotbrauner Niederschlag, der nach dem Entfernen des Brombenzols mittels einer Wasserdampfdestillation, abfiltriert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das auf diese Weise erhaltene Produkt erwies sich in allen gängigen Lösungsmitteln als unlöslich und konnte bei  $400^{\circ}$  noch nicht geschmolzen werden.

24) Darstellung von 2,5,5',2'',2''',5'''-Hexachlor-p-quaterphenyl.

Zu einer in einem 2-Liter-Dreihalskolben befindlichen Schmelze von 900 g p-Dichlorbenzol (vgl. Versuch 6) werden bei einer Reaktionstemperatur von 50-56°, nach Zugabe von 20 g gegluhtem Natriumsulfat, innerhalb 8 Stunden 15.1 g N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin eingerührt. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass nicht ein Teil der letztgenannten Verbindung am Kolbenhals hängen bleibt, da diese bei der hohen Reaktionstemperatur leicht einen explosionsartigen Zerfall erleidet, der bei aufgesetztem Stopfen unter Umständen zur Zertrümmerung des Kolbens führen kann. Etwa eine Stunde nach der letzten Eintragung steigert man die Temperatur langsam auf 100°. Nach weiteren zwei Stunden lässt man auf 60° abkühlen, versetzt mit 300 ccm Benzol und saugt die dunkelrote Lösung von dem unlöslichen schwarzbraunen Rückstand und dem zugesetzten Natriumsulfat ab. Das Filtrat wird in einen Destillationskolben gebracht, dann das Benzol bei gewöhnlichem Druck, das p-Dibrombenzol im Vakuum abgedampft. Das zurückbleibende dunkle Öl wird noch heiss in eine Porzellanschale überführt und mit Alkohol angerieben. Dabei erhält man eine hellrote kristalline Substanz, die nach dem Absaugen des Alkohols im Trockenschrank getrocknet und schliesslich fein pulverisiert wird. Die anschliessende Vakuumdestillation erfolgt in einem Fraktionierkolben mit tief angesetztem Destillationsrohr, der in Glaswolle eingehüllt und in einen gut passenden Babotrichter gestellt wird. Die Siedetemperatur konnte infolge der Temperaturschwankungen nicht exakt ermittelt werden, liegt aber sicher oberhalb 380° 11 Torr. Das übergehende Öl erstarrt sofort zu einer festen Masse, die aus sehr viel siedendem Eisessig (in vorliegendem Fall 9.5 g Rohprodukt aus 1000 ccm Eisessig) umkristallisiert wird. Die reine Verbindung bildet farblose, glänzende, rhombische Blättchen vom Fp 192°. Ausbeute 6.7 g (= 34% d.Th.)

$C_{24}H_{12}Cl_6$  (513.078)

Ber. C 56.1 H 2.3 Cl 41.4

Gef. C 56.1 H 2.2 Cl 41.5

Molekulargewicht n.Rast:

526

25) Darstellung von 2,5,2''',5'''-Tetrachlor-5',2''-dibrom-p-quaterphenyl.

Die Versuchsanordnung und Ausführung zur Herstellung dieser Verbindung ist die gleiche, wie sie oben (vgl. Versuch 24) beschrieben ist. Nur wird hier an Stelle der Chlorverbindung das N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dibrombenzidin in geschmolzenes p-Dichlorbenzol eingetragen. Das nach dem Abdestillieren des p-Dichlorbenzols erhaltene, dunkel gefärbte Öl wird ebenfalls der Vakuumdestillation unterworfen. Anschliessend kristallisiert man das destillierte Rohprodukt aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle um. Die Substanz

fällt dabei in weissen, glänzenden Kristallen vom Fp 177° an.  
Ausbeute 5.5 g (= 24% d.Th.)

$C_{24}H_{12}Cl_4Br_2$  (601.996)

Gesamthalogenbestimmung (Brom u. Chlor) für 181 mg Substanz:

Ber. Verbrauch an 1/10n  $AgNO_3$  18.02 ccm

Gef. Verbrauch an 1/10n  $AgNO_3$  17.95 ccm

Molekulargewicht n. Rast: 593

## 26) Darstellung von 2,5,5',2'',2''',5'''-Hexabrom-p-quaterphenyl.

1000 g p-Dibrombenzol werden in einem 2-Liter Dreihalskolben, der mit Rührwerk und Rückflusskühler versehen ist, geschmolzen. Die Temperatur soll durch ein Ölbad konstant bei 89-90° gehalten werden. Nach Zusatz von 25 g geglühtem Natriumsulfat, trägt man im Laufe von 4 Stunden unter Rühren in kleinen Anteilen 15 g N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dibrombenzidin in die Schmelze ein. Darauf wird die Temperatur 2 Stunden bei 110° gehalten. Bei der anschliessenden Destillation (etwa 130° 11 Torr) entfernt man das p-Dibrombenzol im Vakuum und giesst den noch heissen, dunkelbraunen, öligen Destillationsrückstand sofort in eine Porzellanschale, wo er nach dem Erkalten beim Digerieren mit Alkohol kristallisiert. Dieses Rohkristallisat wird (entsprechend dem Versuch 24, Seite 37) im Vakuum destilliert, wobei es bei etwa 400-500° 11 Torr übergeht. Das noch unreine Destillat kristallisiert man aus 750 ccm Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle um. Dabei erhält man schöne, sternförmig angeordnete, nadelige Kristalle. Nach Entfernen des Eisessigs und Trocknen im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure hat die Verbindung einen Schmelzpunkt von 180-181°.

Ausbeute 5,6 g (= 24% d.Th.)

$C_{24}H_{12}Br_6$  (779.832)

Ber. Br 61.5

Gef. Br 61.6

Molekulargewicht n. Rast:

382

## 27) Darstellung von 5',2''-Dichlor-p-quaterphenyl.

In einem 1-Liter Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührwerk werden 11 g N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-2,2'-dichlorbenzidin unter Rühren allmählich in 600 ccm Benzol eingetragen. Nach 10 Stunden bringt man die Lösung auf die Siedetemperatur des Benzols, kocht etwa 6 Stunden am Rückflusskühler und destilliert dann das Benzol ab. Den Rückstand überführt man in einen Fraktio-

nierkolben, aus dem er als hellgelbes Öl im Vakuum bei 12 Torr destilliert wird. Die Substanz kristallisiert aus Eisessig unter Zusatz von Carboraffin in glasig aussehenden, platten Nadeln. Fp 228°. Ausbeute 5 g (= 47.6% d.Th.).

|                           |          |      |    |      |
|---------------------------|----------|------|----|------|
| $C_{24}H_{16}Cl_2$        | (375.16) | Ber. | Cl | 18.9 |
|                           |          | Gef. | Cl | 18.8 |
| Molekulargewicht n. Rast: |          |      |    | 382  |

## 28) Darstellung von 2,5,2''',5'''-Tetrachlor-p-quaterphenyl.

29.5 g N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-benzidin werden allmählich mit einer Schmelze von 500 ccm p-Dichlorbenzol, die sich in einem 1-Liter Dreihalskolben befindet, unter Rühren umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion entfernt man das Lösungsmittel und kocht den Rückstand mit einer kleinen Menge Alkohol aus. Die dadurch ziemlich farblos gewordene Substanz wird nach dem Trocknen der Sublimation im Wasserstrahlvakuum unterworfen. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Sublimats aus Eisessig mit Aktivkohle bildet die auf diese Weise rein erhaltene Verbindung weisse, lange Nadeln vom Fp 171-172°. Ausbeute 11 g (= 27.6% d.Th.)

|                           |          |      |    |       |
|---------------------------|----------|------|----|-------|
| $C_{24}H_{14}Cl_4$        | (444.05) | Ber. | Cl | 31.98 |
|                           |          | Gef. | Cl | 31.9  |
| Molekulargewicht n. Rast: |          |      |    | 451   |

## 29) Darstellung von 4,4''-Dinitro-p-terphenyl.

Nachdem sich die Nitrierung (Lit. 14) von p-Terphenyl zu 4,4''-Dinitro-p-terphenyl in Essigsäureanhydrid mit rauchender Salpetersäure als nicht durchführbar erwiesen hat, wurde das nachstehende Verfahren entwickelt:

In einem 2-Liter Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflusskühler versehen ist, werden 20 g p-Terphenyl in 1000 ccm Eisessig suspendiert. Unter Rühren lässt man aus dem Tropftrichter 120 ccm rauchende Salpetersäure ( $d = 1.53$ ) in der Kälte langsam hinzutropfen. Danach wird die Temperatur allmählich gesteigert, wobei sich das p-Terphenyl vollständig auflöst und schliesslich konstant bei 110° gehalten. Es erfolgt eine intensive Stickoxydentwicklung, und nach ca einer halben Stunde beginnen sich gelbe Kristalle der Dinitroverbindung abzuscheiden. Man rührt noch eine halbe Stunde weiter und lässt dann die Lösung abkühlen, wobei sich das gesamte Dinitro-terphenyl abscheidet. Schliesslich wird das Produkt abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über konz.  $H_2SO_4$  getrocknet. Fp 273-278°.

Nach dem Umkristallisieren aus sehr viel Eisessig erhält man lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Fp 286-287°.

Ausbeute 13 g (= 47% d.Th.).

30) Darstellung von 4,4''-Diamino-p-terphenyl-dihydrochlorid.

Zur Reduktion des im letzten Versuch beschriebenen Dinitro-p-terphenyls werden in einem 1-Literkolben mit Rückflusskühler, Anschützaufsatz und Tropftrichter, 8 g Dinitro-terphenyl in 300 ccm Eisessig suspendiert und zum gelinden Sieden erhitzt. Inzwischen stellt man sich eine Lösung von 90 g  $\text{SnCl}_2$  in 100 ccm konz. Salzsäure her und lässt diese in der Siedehitze langsam durch den Tropftrichter zu der Suspension hinzufließen. Dabei setzt eine sehr heftige Reaktion ein und der Kolbeninhalt färbt sich intensiv blau. Nach 18stündigem Sieden am Rückfluss wird die inzwischen farblos gewordene Mischung auf Zimmertemperatur abgekühlt. Den weissen kristallinen Niederschlag nutsch man ab und wäscht ihn mit Wasser gut durch. Anschliessend wird das noch feuchte Hydrochlorid des Diamino-terphenyls im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet. Das Produkt ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und beginnt bei 330° zu verkohlen. Ausbeute 8.3 g (= 100% d.Th.).

31) Darstellung von N,N'-Diacetyl-4,4''-diamino-p-terphenyl.

8.3 g 4,4''-Diamino-p-terphenyl-dihydrochlorid werden in einem 1-Liter Dreihalskolben mit 300 ccm Essigsäureanhydrid und 7 g Natriumacetat etwa 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann lässt man abkühlen, versetzt den Kolbeninhalt mit 200 ccm Wasser, um das entstandene Natriumchlorid und überschüssige Natriumacetat herauszulösen sowie das teilweise gelöste Diacetyldiaminoprodukt vollständig auszufällen. Anschliessend wird der Niederschlag abfiltriert und im Exsiccator über Ätzkali getrocknet. Aus sehr viel Nitrobenzol kann die Substanz rein, in kurzen weissen Nadeln erhalten werden. Zur Entfernung der letzten Spuren des stark anhaftenden Lösungsmittels wird im Vakuumexsiccator über Aktivkohle getrocknet. Fp 366°. Ausbeute 8 g (= 95% d.Th.).

|      |   |      |   |      |
|------|---|------|---|------|
| Ber. | C | 76.7 | H | 5.86 |
| Gef. | C | 76.7 | H | 6.02 |

32) Darstellung von N,N'-Dinitroso-N,N'-diacetyl-4,4''-diamino-p-terphenyl.

In einem 500 ccm Dreihalskolben werden 8 g N,N'-Diacetyl-4,4''-diamino-p-terphenyl in einer Mischung von 250 ccm Eisessig und 100 ccm Essigsäureanhydrid

durch Rühren in Suspension gehalten und bei 5° Stickoxydgase (siehe Versuch 4, Seite 27) eingeleitet. Nach etwa 16 Stunden wird die im Laufe der Reaktion hellgrün gewordene Mischung in 300 ccm Eiswasser gegossen und darauf der weisse Kristallbrei sofort scharf abgenutscht. Ein schnelles Arbeiten ist deshalb notwendig, weil die Substanz sich bald zersetzt, was man an der Farbanderung von weiss über gelb nach dunkelbraun erkennt. Nach kurzem Trocknen im Vakuumexsiccator über Ätzkali wird sie nach der im Versuch 34 beschriebenen Weise zum Tetrachlor-p-quinquiphenyl weiter verarbeitet. Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, beginnt aber schon bei 60° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung zu zerfallen. Ausbeute 9.2 g (= 99 % d. Th.).

### 33) Versuch zur Darstellung von Chlor-4,4''-dinitro-p-terphenyl.

In einem 500 ccm Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler und Rührwerk versehen ist, werden 2 g 4,4''-Dinitro-p-terphenyl in 300 ccm Eisessig in der Siedehitze gelöst und eine Spur Jod und eine geringe Menge Eisenfeilspäne als Katalysator hinzugesetzt. In die dauernd schwach siedende Lösung leitet man einen langsamen Chlorstrom ein. Das Gas wird zur Entfernung von Feuchtigkeit durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geschickt. Die anfangs durch das gelöste Jod verursachte gelbe Farbe des Eisessigs schlägt bald nach dem Einschalten des Chlorstroms unter Chlorwasserstoffentwicklung in hellgelbum. Nach acht Stunden stellt man den Chlorstrom ab und lässt die Reaktionslösung erkalten, wobei sich lange, weisse Nadeln (ca 300 mg) abscheiden. Die Substanz wird aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Fp 287-292°.

|                          |      |    |        |
|--------------------------|------|----|--------|
| $C_{18}H_{10}O_4N_2Cl_2$ | Ber. | Cl | 18.5 % |
| $C_{18}H_9O_4N_2Cl_3$    | Ber. | Cl | 25.1 % |
|                          | Gef. | Cl | 22.2 % |

### 34) Darstellung von 2,5,2''',5'''-Tetrachlor-p-quinquiphenyl.

In einem Dreihalskolben von 1-Liter Inhalt, der mit Rührwerk ausgestattet ist, werden 800 g p-Dichlorbenzol geschmolzen. In diese Schmelze (50-53°) trägt man im Laufe von zwei Stunden unter Rühren spatelweise 9 g der im Versuch 32 beschriebenen Dinitroso-diacetylverbindung ein. Die dabei erhaltene rotbraune Lösung wird 11 Stunden bei der oben angegebenen Temperatur und weitere 6 Stunden bei 100° gehalten. Dann entfernt man das p-Dichlorbenzol im Vakuum, digeriert den dunklen schwarzen Rückstand mit warmem Alkohol, um den restlichen Teil der Kupplungskomponente herauszulösen.

Das Produkt wird anschliessend einige Stunden mit konstant siedender Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, um alle basischen Bestandteile in die unlöslichen Aminohydrochloride überzuführen. Das nach der Filtration und dem Trocknen erhaltene, hellbraune Pulver überführt man in eine Extrahierhülse und zieht im Soxhlet im Laufe von 10 Stunden mittels Benzol alle löslichen Anteile heraus. Der grösste Teil bleibt jedoch in der Hülse als gelbbraune Substanz zurück, die in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich und unschmelzbar ist. Der dunkelrote Benzolauszug wird abermals zur Trockne eingedampft und der Rückstand entweder im Hochvakuum bei 280-300° sublimiert oder im Wasserstrahlvakuum aus einem Säbelkolben, den man vorsichtig mit schwach leuchtender Flamme heizt, destilliert. Das fein pulverisierte Destillat wird aus einem Gemisch von 600 ccm Essigsäure und 400 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Carboraffin umkristallisiert. Dabei erhält man lange, weisse Nadeln vom Fp 239-240°. Ausbeute 1.8 g (= 15.5% d.Th.)

|                           |          |      |    |      |
|---------------------------|----------|------|----|------|
| $C_{30}H_{18}Cl_4$        | (520.24) | Ber. | Cl | 27.3 |
|                           |          | Gef. | Cl | 26.9 |
| Molekulargewicht n. Rast: |          | 525  |    |      |

Tabellen der nach der Gefrierpunktmethode ermittelten Messwerte

- $M'$  ..... ist das gefundene Molekulargewicht  
 $x$  ..... bedeutet die Konzentration in Gewichtsprozent  
 $\Delta T \cdot 10^3$  ..... gibt die nach dem RAOULTschen Gesetz berechneten Gefrierpunktsdepressionen wieder  
 $\Delta T' \cdot 10^3$  ..... gibt die bei der Messung gefundenen Werte wieder.

Die Testmessungen wurden des öfteren während der nachfolgenden Untersuchungen wiederholt.

1) Testmessungen

a) Phenanthren (MG.: 178.2) in Benzol

| Konz. <sup>x</sup> | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | $M'$ |
|--------------------|-----------------------|------------------------|------|
| 0.271              | 77                    | 78                     | 176  |
| 0.226              | 64                    | 63                     | 182  |
| 0.209              | 59                    | 58                     | 183  |
| 0.200              | 57                    | 55                     | 185  |

Arithmetisches Mittel der Molekulargewichtswerte: 181.5  
 Fehler: 3.3 Einheiten bzw. 1.9%

b) Phenanthren in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | $M'$ |
|-------|-----------------------|------------------------|------|
| 0.294 | 77.4                  | 78                     | 177  |
| 0.217 | 57.2                  | 59                     | 173  |
| 0.208 | 55.0                  | 57                     | 172  |
| 0.154 | 40.6                  | 39                     | 186  |
| 0.083 | 21.9                  | 24                     | 163  |

Arithmetisches Mittel der Molekulargewichtswerte: 174.2  
 Fehler: 4.0 Einheiten bzw. 2.2%

## 2) Terphenyl und Terphenylderivate

### p-Terphenyl Mg.: 230.3

#### a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | $M'$ | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.630 | 139                   | 143                    | 224  | 1.799               | 2.143                      | 2.155                       |
| 0.443 | 98                    | 96                     | 234  | 1.646               | 1.991                      | 1.982                       |
| 0.306 | 67                    | 63                     | 247  | 1.485               | 1.826                      | 1.799                       |
| 0.299 | 66                    | 64                     | 237  | 1.475               | 1.819                      | 1.806                       |
| 0.214 | 47                    | 49                     | 222  | 1.330               | 1.672                      | 1.690                       |
| 0.087 | 19                    | 20                     | 221  | 0.935               | 1.278                      | 1.301                       |

Arithmetisches Mittel der Molekulargewichtswerte: 230.8.

Fehler: 0.5 Einheiten bzw. 0.13%.

#### b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | $M'$ | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.207 | 42.3                  | 45                     | 216  | 1.315               | 1.626                      | 1.653                       |
| 0.152 | 31.2                  | 33                     | 218  | 1.181               | 1.494                      | 1.518                       |
| 0.044 | 8.9                   | 9                      | 227  | 0.643               | 0.949                      | 0.952                       |

Substanz XXIV MG.: 264.7

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.517 | 99                    | 101                    | 260 | 1.713               | 1.995                      | 2.004                       |
| 0.251 | 48                    | 50                     | 255 | 1.399               |                            | 1.698                       |
| 0.200 | 38.4                  | 38                     | 267 | 1.301               |                            | 1.579                       |
| 0.174 | 33                    | 35                     | 253 | 1.240               | 1.518                      | 1.544                       |
| 0.148 | 28.5                  | 28                     | 268 | 1.170               | 1.454                      | 1.447                       |
| 0.129 | 25                    | 23                     | 284 | 1.110               |                            | 1.361                       |
| 0.052 | 9.9                   | 10                     | 261 | 0.711               | 0.993                      | 1.000                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.161 | 28.6                  | 27                     | 280 | 1.206               | 1.456                      | 1.431                       |
| 0.119 | 21.1                  | 23                     | 243 | 1.075               | 1.324                      | 1.361                       |
| 0.070 | 12.5                  | 13                     | 257 | 0.845               | 1.096                      | 1.113                       |

Substanz XXIII MG.: 264.7

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.439 | 84                    | 87                     | 258 | 1.642               | 1.924                      | 1.939                       |
| 0.324 | 62.6                  | 63                     | 261 | 1.510               |                            | 1.799                       |
| 0.071 | 13.5                  | 15                     | 239 | 0.849               | 1.131                      | 1.176                       |
| 0.052 | 10.0                  | 7                      | 378 | 0.717               | 1.000                      | 0.845                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.124 | 22.0                  | 24                     | 242 | 1.093               | 1.342                      | 1.380                       |
| 0.091 | 16.3                  | 18                     | 239 | 0.959               | 1.212                      | 1.255                       |

Substanz XXII MG.: 264.7

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.351 | 67.3                  | 69                     | 258 | 1.545               | 1.828                      | 1.838                       |
| 0.259 | 50.0                  | 50                     | 265 | 1.413               | 1.698                      | 1.698                       |
| 0.051 | 9.8                   | 10                     | 260 | 0.707               | 0.991                      | 1.000                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.096 | 17.1                  | 20                     | 226 | 0.982               | 1.233                      | 1.301                       |
| 0.071 | 12.6                  | 13                     | 257 | 0.851               | 1.100                      | 1.113                       |

Substanz XXI Mg.: 299.2

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.431 | 73.2                  | 74                     | 295 | 1.634               | 1.864                      | 1.869                       |
| 0.318 | 54                    | 57                     | 284 | 1.502               | 1.732                      | 1.755                       |
| 0.264 | 45                    | 45                     | 299 | 1.421               | 1.653                      | 1.653                       |
| 0.103 | 17.5                  | 18                     | 290 | 1.012               | 1.242                      | 1.255                       |
| 0.057 | 9.6                   | 11                     | 269 | 0.756               | 0.985                      | 1.041                       |
| 0.042 | 7.1                   | 8                      | 267 | 0.624               | 0.853                      | 0.903                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.175 | 27.6                  | 28                     | 294 | 1.243               | 1.440                      | 1.447                       |
| 0.129 | 20.4                  | 23                     | 265 | 1.110               | 1.309                      | 1.367                       |
| 0.061 | 9.6                   | 11                     | 262 | 0.785               | 0.983                      | 1.041                       |

Substanz XX MG.: 333.6

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.466 | 70.9                  | 74                     | 319 | 1.669               | 1.850                      | 1.869                       |
| 0.344 | 52.4                  | 55                     | 318 | 1.537               | 1.719                      | 1.740                       |
| 0.204 | 31.0                  | 31                     | 333 | 1.309               | 1.491                      | 1.491                       |
| 0.150 | 22.9                  | 19                     | 402 | 1.177               | 1.359                      | 1.278                       |
| 0.112 | 17.1                  | 19                     | 301 | 1.052               | 1.233                      | 1.278                       |
| 0.082 | 12.6                  | 14                     | 300 | 0.917               | 1.099                      | 1.146                       |
| 0.061 | 9.3                   | 13                     | 238 | 0.786               | 0.968                      | 1.113                       |
| 0.049 | 7.6                   | 11                     | 225 | 0.692               | 0.873                      | 1.045                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.195 | 28.1                  | 30                     | 305 | 1.290               | 1.448                      | 1.477                       |
| 0.144 | 20.3                  | 21                     | 322 | 1.158               | 1.307                      | 1.322                       |
| 0.042 | 6.0                   | 8                      | 250 | 0.623               | 0.776                      | 0.903                       |

Substanz XIX MG.: 368.08

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.428 | 59                    | 60                     | 362 | 1.631               | 1.770                      | 1.778                       |
| 0.316 | 43.6                  | 42                     | 382 | 1.500               | 1.639                      | 1.623                       |
| 0.181 | 25                    | 25                     | 368 | 1.259               | 1.398                      | 1.398                       |
| 0.114 | 15.8                  | 19                     | 306 | 1.059               | 1.198                      | 1.278                       |
| 0.067 | 9.2                   | 14                     | 242 | 0.825               | 0.964                      | 1.146                       |
| 0.049 | 6.8                   | 9                      | 278 | 0.693               | 0.832                      | 0.954                       |
| 0.046 | 6.4                   | 11                     | 214 | 0.666               | 0.805                      | 1.041                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.288 | 36.8                  | 34                     | 399 | 1.459               | 1.565                      | 1.531                       |
| 0.244 | 31.2                  | 38                     | 302 | 1.387               | 1.494                      | 1.579                       |
| 0.180 | 23.6                  | 23                     | 369 | 1.252               | 1.372                      | 1.361                       |
| 0.075 | 9.6                   | 12                     | 295 | 0.875               | 0.982                      | 1.079                       |
| 0.055 | 7.1                   | 7                      | 373 | 0.740               | 0.850                      | 0.845                       |

3) Quaterphenylderivate

Substanz XXX MG.: 375.3

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.431 | 58.2                  | 60                     | 364 | 1.634               | 1.764                      | 1.778                       |
| 0.318 | 43.0                  | 45                     | 359 | 1.502               | 1.633                      | 1.653                       |
| 0.220 | 29.7                  | 29                     | 385 | 1.342               | 1.473                      | 1.462                       |
| 0.198 | 26.7                  | 30                     | 334 | 1.296               | 1.427                      | 1.477                       |
| 0.146 | 19.7                  | 24                     | 309 | 1.164               | 1.295                      | 1.380                       |
| 0.119 | 16.1                  | 22                     | 276 | 1.078               | 1.209                      | 1.342                       |
| 0.088 | 11.9                  | 17                     | 264 | 0.946               | 1.077                      | 1.230                       |
| 0.048 | 6.5                   | 11                     | 222 | 0.682               | 0.813                      | 1.041                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.293 | 36.8                  | 38                     | 363 | 1.466               | 1.565                      | 1.579                       |
| 0.253 | 31.7                  | 34                     | 350 | 1.403               | 1.501                      | 1.531                       |
| 0.187 | 23.4                  | 24                     | 366 | 1.271               | 1.369                      | 1.380                       |
| 0.098 | 12.3                  | 12                     | 386 | 0.991               | 1.089                      | 1.079                       |

Substanz XXXI MG.: 444.2

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.618 | 70.5                  | 70                     | 447 | 1.791               | 1.848                      | 1.845                       |
| 0.508 | 57.9                  | 61                     | 422 | 1.705               | 1.762                      | 1.785                       |
| 0.375 | 42.9                  | 47                     | 405 | 1.574               | 1.632                      | 1.672                       |
| 0.375 | 42.9                  | 46                     | 413 | 1.574               | 1.632                      | 1.662                       |
| 0.277 | 31.6                  | 34                     | 391 | 1.442               | 1.499                      | 1.531                       |
| 0.239 | 27.3                  | 33                     | 367 | 1.378               | 1.436                      | 1.518                       |
| 0.205 | 23.4                  | 28                     | 371 | 1.311               | 1.369                      | 1.447                       |
| 0.163 | 18.0                  | 25                     | 324 | 1.212               | 1.255                      | 1.397                       |
| 0.151 | 17.3                  | 23                     | 334 | 1.178               | 1.238                      | 1.361                       |
| 0.073 | 8.4                   | 12                     | 311 | 0.863               | 0.924                      | 1.079                       |
| 0.052 | 5.9                   | 9                      | 292 | 0.716               | 0.771                      | 0.954                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.282 | 29.9                  | 29                     | 458 | 1.450               | 1.476                      | 1.462                       |
| 0.209 | 22.1                  | 23                     | 426 | 1.320               | 1.344                      | 1.361                       |
| 0.114 | 12.1                  | 14                     | 384 | 1.057               | 1.082                      | 1.146                       |
| 0.084 | 8.9                   | 10                     | 397 | 0.926               | 0.950                      | 1.000                       |
| 0.063 | 6.6                   | 7                      | 421 | 0.799               | 0.822                      | 0.845                       |

4) Tetrachlor-p-quinquiphenyl (XXXIII) MG.: 520.3

a) in Benzol

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.310 | 30.2                  | 33                     | 477 | 1.492               | 1.480                      | 1.518                       |
| 0.229 | 22.3                  | 24                     | 485 | 1.360               | 1.349                      | 1.380                       |
| 0.140 | 13.4                  | 13                     | 535 | 1.137               | 1.126                      | 1.113                       |
| 0.118 | 11.5                  | 13                     | 460 | 1.072               | 1.060                      | 1.113                       |
| 0.085 | 8.3                   | 12                     | 360 | 0.930               | 0.919                      | 1.079                       |
| 0.073 | 7.1                   | 10                     | 370 | 0.862               | 0.851                      | 1.000                       |
| 0.058 | 5.7                   | 6                      | 490 | 0.764               | 0.753                      | 0.778                       |
| 0.054 | 5.2                   | 8                      | 341 | 0.731               | 0.719                      | 0.903                       |
| 0.044 | 4.4                   | 7                      | 333 | 0.652               | 0.641                      | 0.845                       |

b) in Dioxan

| Konz. | $\Delta T \cdot 10^3$ | $\Delta T' \cdot 10^3$ | M'  | $\log c \cdot 10^2$ | $\log \Delta T \cdot 10^3$ | $\log \Delta T' \cdot 10^3$ |
|-------|-----------------------|------------------------|-----|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.260 | 23.5                  | 25                     | 489 | 1.414               | 1.371                      | 1.397                       |
| 0.192 | 17.3                  | 18                     | 502 | 1.283               | 1.238                      | 1.255                       |
| 0.168 | 15.2                  | 20                     | 395 | 1.225               | 1.181                      | 1.301                       |
| 0.124 | 11.5                  | 12                     | 486 | 1.093               | 1.060                      | 1.079                       |
| 0.072 | 6.5                   | 10                     | 338 | 0.857               | 0.812                      | 1.000                       |
| 0.049 | 4.5                   | 5                      | 465 | 0.690               | 0.653                      | 0.698                       |

Literaturzitate

- |                                          |                             |
|------------------------------------------|-----------------------------|
| 1) F. KLAGES, E. MERGENTHALER, H. HAURY  | B. <u>81</u> , 400 (1948)   |
| 2) F. KLAGES, E. MERGENTHALER, H. HAURY  | B. <u>81</u> , 404 (1948)   |
| 3) H. FRANCE, D. H. HEY                  | Soc. <u>1938</u> , 1364     |
| 4) E. TÄUBER                             | B. <u>27</u> , 2627         |
| 5) R. HUISGEN                            | A. <u>574</u> , 157 (1951)  |
| 6) J. W. HAWORTH, L. M. HEILBRON         | Soc. <u>1940</u> , 364, 370 |
| 7) H. FRANCE, L. M. HEILBRON, D. H. HEY  | Soc. <u>1938</u> , 1370     |
| 8) L. M. HEILBRON, H. FRANCE             | Soc. <u>1938</u> , 1373     |
| 9) H. FRANCE, D. H. HEY                  | Soc. <u>1940</u> , 366      |
| 10) A. LAUBENHEIMER                      | B. <u>8</u> , 1624          |
| 11) G. SCHULZ                            | B. <u>17</u> , 465          |
| 12) J. C. CAIN, P. MAY                   | Soc. <u>97</u> , 723        |
| 13) J. C. CAIN, P. MAY                   | Soc. <u>97</u> , 724        |
| 14) H. FRANCE, L. M. HEILBRON, D. H. HEY | Soc. <u>1938</u> , 1371     |
| 15) D. H. HEY                            | Soc. <u>1940</u> , 361      |
| 16) H. PANNI                             | Diplomarbeit 1956           |
| 17) R. GLASER                            | Dissertation 1957           |
| 18) F. HAAS                              | Diplomarbeit 1957           |



## Lebenslauf

Am 25. Juni 1927 wurde ich als Sohn des Landwirts Hermann Wendlberger und dessen Ehefrau Barbara, geb. Kieslinger, in Stadln im Böhmerwald (CSR) geboren. Nach dem Besuch der Volksschule trat ich in die Oberschule in Bergreichenstein ein. Nach Abschluss der sechsten Klasse erfolgte 1943 die Einberufung zum Luftwaffendienst nach Nürnberg, wo ich als Luftwaffenhelfer die siebente Klasse Realschule beenden konnte. Im Jahre 1944 erhielt ich die Einberufung zum Reichsarbeitsdienst und anschliessend zur Wehrmacht. Mit einer Verwundung geriet ich im April 1945 in russische Kriegsgefangenschaft. Nach der Entlassung im August 1946 kehrte ich zu meinen Eltern in die CSR zurück. Im darauffolgenden Oktober wurden wir nach Bayern ausgewiesen.

1948 erwarb ich in einem Förderkurs für Kriegsteilnehmer an der Oberrealschule in Bayreuth das Reifezeugnis, so dass ich im Wintersemester 1949/50 das Chemiestudium an der Hochschule in Regensburg beginnen konnte. Das Diplomchemiker-Vorexamen habe ich im Januar 1953 an der Hochschule in Regensburg, das Diplomchemiker-Hauptexamen im September 1955 an der Universität in München abgelegt. Die Diplom- und Doktorarbeit wurde im Organisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.





